Einfluß der thermischen und chemischen Vorbehandlung auf die Aktivität und Selektivität von geeigneten Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
Winfried Bresser

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544719_0002

Einfluß der thermischen und chemischen Vorbehandlung auf die Aktivität und Selektivität von geeigneten Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
Winfried Bresser

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am: 26.10.1981
Mündliche Prüfung am: 08.12.1981
Referent: Prof. Dr. M. Baerns
Korreferent: Prof. Dr. H. Sabrowsky

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und seine wohlwollende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Außerdem danke ich recht herzlich

Herrn J. Lappe — für die große Hilfe bei der Erstellung des Meß- und Auswerteprogramms und bei dem Anschluß der DTA/DSC-Apparatur an den Prozeßrechner sowie für die Anfertigung von Zeichnungen

Frau S. Plischke — für die Bestimmung der Oberflächen und Porenradienverteilungen der Feststoffe

Frau G. Bauer — für die experimentelle Unterstützung bei den letzten Versuchsreihen und für die Anfertigung von Zeichnungen

Die experimentellen Arbeiten wurden teilweise aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie über die Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten, gefördert.

Zusammenfassung

1. Aus Eisen- und anderen Übergangsmetalloxiden bestehende Feststoffgemische müssen kalziniert und mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert werden, bevor sie als aktive Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt werden können. In der vorliegenden Arbeit sollte mittels Differentialthermoanalyse (DTA/DSC) an solchen Katalysatoren bzw. Oxidgemischen und zu Vergleichszwecken auch an deren Einzelkomponenten untersucht werden,

   - ob und gegebenenfalls bei welcher Temperatur Feststoffumwandlungen während des Kalzinierens bzw. Reduzierens auftreten,

   - welche Temperaturen für die thermische bzw. reduktive Behandlung geeignet sind,

   - und welchen Einfluß die Kalzinier- und Reduktionsbedingungen auf die Aktivität und Selektivität der Kontakte sowie auf deren Textur (Oberfläche, Porenradienverteilung) haben.

   In diesem Zusammenhang war am Beispiel der CO-Hydrierung auch zu klären, ob eine DSC-Apparatur für die Ermittlung kinetischer Informationen, insbesondere der Aktivität und ihrer Temperaturabhängigkeit geeignet ist.

2. Verwendet wurden zwei Entwicklungskatalysatoren (Eisen/Mangan, Eisen/Vanadin) und drei selbst hergestellte Fe/Mn-Oxidgemische (I, II, III). Die genaue Zusammensetzung dieser Substanzen (Angaben in Ma. %) ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Substanz	Komponente					
	MnO_2	Fe_2O_3	V_2O_5	ZnO	K_2CO_3	CuO
Fe/Mn-Kat.	75,1	15		4,6	1,7	
Fe/V-Kat.		47,4	47,3	3,3	1,9	
Mischung I	69,9	16,2		5	2	1
Mischung II	72,1	16,6		5,1		
Mischung III	38	53,5		5,1		

Beim Kalzinieren bzw. Reduzieren wurden die Feststoffe in strömendem Inertgas (Ar, He) bzw. Wasserstoff oder Kohlenmonoxid bei 1 bar bis maximal 1100°C linear aufgeheizt. Die Temperaturen für die jeweils zwölfstündige Kalzinierung und H_2-Behandlung (temperaturprogrammiertes Erhitzen und isotherme Phase) der als Katalysatoren für die Synthese eingesetzten Substanzen (Fe_2O_3, MnO_2, V_2O_5, Mischungen I und II, sowie die beiden Kontakte) bei 1 bar lagen zwischen 300 und 900 bzw. bei 300 und 500°C.

Die Syntheseversuche (temperaturprogrammiertes Aufheizen und isotherme Phase) wurden bei Temperaturen zwischen 120 und 390°C durchgeführt, wobei der Gesamtdruck des benutzten Synthesegases (50 Vol. % H_2/25 Vol. % CO/25 Vol. % Ar) 5, 10 und 15 bar betrug. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches wurde so gewählt, daß die erzielten CO-Umsätze stets unter 1 % lagen.

3. Beim Kalzinieren der Mischungen und Katalysatoren konnten keine auf Fest/Fest-Reaktionen zurückführbaren thermischen Effekte beobachtet werden, da derartige Vorgänge unter den benutzten experimentellen Bedingungen relativ langsam ablaufen und die dazugehörigen Reaktionswärmen gering sind.

4. Von den reinen Oxiden konnten Fe_2O_3 und CuO unterhalb von ca. 1000°C mittels Wasserstoff zum Metall reduziert werden. Thermodynamisch bedingt endet unter diesen Bedingungen die Reduktion von MnO_2 beim MnO und die von V_2O_5 beim V_2O_3. Eine so weitgehende Umwandlung wurde unabhängig von der Höhe der Kalzinierungstemperatur bei den Einzelkomponenten, Mischungen und beim Fe/Mn-Kontakt durch eine zwölfstündige H_2-Behandlung bei 500°C erreicht. Lediglich beim Fe/V-Katalysator war dies offenbar aufgrund der vom Hersteller durchgeführten Vorkalzinierung bei 600°C nicht möglich. Betrug die Reduktionstemperatur 300°C, so konnte nach 12 h weder beim Fe_2O_3 noch bei den beiden Katalysatoren eine vollständige Reduktion derselben zu den oben genannten Endprodukten festgestellt werden, da diese Temperatur deutlich unterhalb der Onset-Temperatur der Bildung von Fe bzw. V_2O_3 liegt.

   Das unterschiedliche Verhalten der Substanzen bei der H_2-Behandlung spiegelte sich auch in der Höhe der jeweiligen Onset-Temperaturen der Reduktionsvorgänge wieder. Diese Temperaturen unterlagen zahlreichen Einflüssen, so wurde durch die zwölfstündige Kalzinierung (Trocknung) bei 300°C bzw. die Zugabe von CuO die Reduktionstemperatur des MnO_2 bzw. des Fe_2O_3 kleiner. Die gegenseitige Vermischung von Eisen- und Manganoxid führte dagegen zu einer geringen Erhöhung der Temperatur für die Bildung von Fe ($T_{Kalz.} < 500°C$). Eine erhebliche Verstärkung erfuhr dieser Effekt durch die Steigerung der Kalzinierungstemperatur auf ca. 1100°C, und zwar besonders bei einem höheren Mn/Fe-Verhältnis. Als Erklärung für diesen Sachverhalt kommen im wesentlichen Sinterungsvorgänge und die Bildung von Mischoxiden bzw. Spinellen während der thermischen Behandlung infrage. Eine ähnliche Wirkung wie das Manganoxid hatte auch das Vanadiumoxid, nur mit dem Unterschied, daß sich das Vanadium- und Eisenoxid gegenseitig bei der Reduktion hemmten (höhere Onset-Temperaturen als bei den Reinsubstanzen).

5. Am Beispiel von MnO_2 und Fe_2O_3 wurde festgestellt, daß die Verwendung von CO als Reduktionsmittel zu einer deutlichen Herabsetzung der jeweiligen Reduktionstemperatur führte. Beim Erhitzen der reduzierten Reinsubstanzen in CO bis maximal 665°C wurde das Ablaufen der Boudouard-Reaktion nur im Falle des Eisens beobachtet. Die Start-Temperatur dieser Reaktion lag um ca. 90°C über der entsprechenden Temperatur der Synthese an diesem Metall. Die Onset-Temperatur der C-Abscheidung stieg parallel mit dem Manganoxidgehalt der Mischungen an und wurde durch die Zugabe von K_2CO_3 (+ CuO) kleiner.

6. Katalytische Aktivität zeigten unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen Fe, V_2O_3, die Fe/Mn-Mischungen und die Kontakte. Auf der Basis einer ausgewählten gleichartigen Vorbehandlung und gleicher Synthesebedingungen besaß von diesen Substanzen das V_2O_3 bzw. der Fe/V-Katalysator die geringste und der Fe/Mn-Kontakt die höchste Syntheseaktivität (siehe nachfolgende Tabelle), die zeitlich gesehen aber vergleichsweise instabil war (abfallende Tendenz).

   Die größte durch die verschiedenen Vorbehandlungsbedingungen hervorgerufene Aktivitätsdifferenz ($r_{CO,max}/r_{CO,min}$ bei T = 250°C) machte im Falle des Fe/Mn-Kontaktes einen Faktor von ca. 10^3 aus. Beim Fe/V-Katalysator fiel dieser Unterschied nicht ganz so groß aus (keine Kalzinierung bei 900°C). Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur wirkte sich stärker auf die Aktivität der Katalysatorproben aus, als eine vergleichbar große der Kalzinierungstemperatur und hatte in den meisten Fällen ($T_{Kalz.}$ ≠ 900°C) eine Verminderung derselben zur Folge (siehe nachfolgende Tabelle). Dieser Sachverhalt bedeutet, daß ein auf der Bildung von Eisenmetall beruhender höherer Reduktionsgrad der Proben nicht mit einem Aktivitätsanstieg verbunden war. Das Ausmaß der Bildung von MnO bzw. V_2O_3 war in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung. Die beobachteten Aktivitätsunterschiede lassen sich nur

zum Teil oder gar nicht durch die verschieden großen BET-Oberflächen der Katalysatorproben erklären, denn die Oberfläche des Fe/Mn-Kontaktes veränderte sich mit der Reduktionstemperatur zwar gleichsinnig, doch nicht in gleichem Maße und die des Fe/V-Katalysators genau entgegengesetzt wie die Aktivität.

Start-Temperaturen der Synthese für die untersuchten Substanzen ($P_{ges.}$ = 10 bar und p_{H_2}/p_{CO} = 2)

$T_{Kalz.}$ [°C]	300		600		900	
$T_{Red.}$ [°C]	300	500	300	500	300	500
T_{Start} [°C]						
Fe/Mn-Kat.	188	232	197	235	296	179
Fe/V-Kat.	170	280	172	272		
Misch. I		252				
Misch. II		261				
V_2O_3		282				
Fe		254				

Die Geschwindigkeit der CO-Hydrierung zeigte bei allen Versuchen eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur (maximaler Standardfehler ≈ ± 3 %). Die ermittelte jeweilige scheinbare Aktivierungsenergie betrug 90 - 160 kJ/mol.

Das Vanadinoxid erzeugte neben CO_2 an Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich Methan. Aufgrund der von der Aktivität der Substanzen abhängigen (U_{CO} = konst.) zum Teil recht unterschiedlichen Synthesetemperaturen (Temperatur der isothermen Versuchsphase) und deren Einfluß auf die Produktverteilung sind Selektivitätsvergleiche nur bei großen diesbezüglichen Differenzen sinnvoll. Letzteres ist vor allem beim Fe/V-Katalysator der Fall.

Seine bei 500°C reduzierten Proben bilden allgemein gesehen relativ weniger Methan und mehr Olefine als die bei 300°C reduzierten.

7. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und benutzte differentialthermoanalytische Versuchsanlage, -methodik und -auswertung (Prozeßrechner) eignen sich gut für schnelle Aktivitäts- und auch Selektivitätstests von FT-Katalysatoren unter realen Versuchsbedingungen, denn es wurden damit Ergebnisse erzielt, die mit Literaturdaten von entsprechenden Versuchen (Fe/Mn-Kontakt) in herkömmlichen Laborreaktoren übereinstimmen, und die Berechnung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit über die gebildete Reaktionswärme ($T = T_{Syn.}$) führte zu Resultaten, die nahezu (± 10 %) den Geschwindigkeiten entsprachen, die über die Menge der erzeugten Produkte bestimmt worden waren.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Hintergrund und Problemstellung	1
1.2. Literaturüberblick	8
1.2.1. (Differential-) Thermoanalytische Untersuchungen des Verhaltens von FT-Katalysatoren und deren Komponenten beim Kalzinieren und Reduzieren	9
1.2.2. Einsatzmöglichkeiten der Differentialthermoanalyse und verwandter Verfahren in der Katalyse	21
1.2.3. Formalkinetik der Hydrierung von Kohlenmonoxid	28
2. Differentialthermoanalytische Meßmethodik zur Ermittlung der Onset-Temperaturen und Enthalpien von Feststoffreaktionen sowie reaktionskinetischer Daten	34
2.1. Grundlagen	36
2.2. Aufbau und Wirkungsweise der verwendeten "DSC"-Zelle	40
2.3. Ermittlung der Onset-Temperaturen und Enthalpien von Feststoffreaktionen	42
2.4. Bestimmung der kinetischen Daten einer (katalytischen) Reaktion mittels DSC	46
3. Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung	51
3.1. Versuchsapparatur	54
3.1.1. Gasversorgung	56
3.1.2. DTA/DSC-Apparatur	59
3.1.3. Meßdatenübermittlung zum Rechner	60
3.1.4. Analytik	62
3.2. Benutzte Gase und Feststoffe	63
3.3. Versuchsdurchführung	67
3.3.1. DTA-/DSC-Messungen	68

3.3.2. Analyse der gasförmigen Syntheseprodukte und Bestimmung des CO-Umsatzes 73

3.3.3. Ermittlung der Porenstruktur der Feststoffe 77

4. Versuchsergebnisse und ihre Auswertung 78

4.1. Thermische Effekte beim Kalzinieren und Reduzieren der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren 79

4.1.1. Feststoffe 81

4.1.2. Mischungen 95

4.1.3. Katalysatoren 107

4.2. Porenstruktur der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren nach der thermischen und chemischen Vorbehandlung 114

4.2.1. Feststoffe 116

4.2.2. Mischungen 116

4.2.3. Katalysatoren 117

4.2.4. Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse 119

4.3. Aktivität und Selektivität der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren bei der Kohlenmonoxidhydrierung 121

4.3.1. Feststoffe 123

4.3.2. Mischungen 127

4.3.3. Katalysatoren 134

4.3.4. Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse 155

5. Diskussion der Versuchsergebnisse 167

5.1. Thermisches Verhalten der verschiedenen Feststoffe in reiner Form und als Bestandteile der Mischungen bzw. Katalysatoren beim Aufheizen in inerter Atmosphäre 169

5.1.1. Eisenoxid 169

5.1.2. Manganoxid 170

5.1.3. Vanadiumoxid 173

5.1.4. Zinkoxid, Kupferoxid und Kaliumkarbonat 175

5.2. Thermisches Verhalten der verschiedenen Feststoffe in reiner Form und als Bestandteile der Mischungen bzw. Katalysatoren beim Aufheizen in reduzierender Atmosphäre 177

5.2.1. Eisenoxid 179

5.2.2. Manganoxid 193

5.2.3. Vanadiumoxid 199

5.2.4. Zinkoxid, Kupferoxid und Kaliumkarbonat 203

5.3. Aktivität und Selektivität der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren bei der Kohlenmonoxidhydrierung 206

5.3.1. Einfluß der Art bzw. Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen auf ihr Syntheseverhalten unter der Voraussetzung gleicher Bedingungen bei der Vorbehandlung und Synthese 207

5.3.2. Einfluß der unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen auf das Syntheseverhalten der beiden Katalysatoren unter gleichen Synthesebedingungen 209

5.3.3. Einfluß der Höhe des Gesamtdrucks auf das Syntheseverhalten der beiden Mischungen und Katalysatoren 214

5.4. Schlußfolgerungen für die Vorbehandlung von oxidischen Katalysatorvorläufern im Hinblick auf ihr Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten während der FT-Synthese 216

5.5. Vor- und Nachteile der Differentialthermoanalyse als Bestimmungsmethode für die Aktivität von Katalysatoren 218

6. Anhang

6.1. Literaturverzeichnis 220

6.2. Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen 229

6.3. Ableitung eines mathematischen Ausdrucks für das Antwortverhalten der benutzten DSC-Zelle 231

6.4. Ermittlung eines Näherungswertes für die molare Reaktionsenthalpie der CO-Hydrierung 236

6.5. Meß- und Auswerteprogramm 238

6.5.1. Ableitung der Gleichung für die Auswertung der Meßwerte durch den Rechner 238

6.5.2. Programmbeschreibung 242

6.5.3. Programm AKTIV1 245

6.6. Geräteliste 254

1. Einleitung

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Entwicklung der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese und ihre derzeitige Zielrichtung eingegangen. Auch werden in diesem Zusammenhang Arbeiten dargestellt, die die Untersuchung von syntheseaktiven Substanzen zum Thema haben. Die Ergebnisse bzw. offenen Fragen dieser Publikationen bilden den Hintergrund für die anschließende Problemstellung dieser Arbeit. Den zweiten Teil dieses Abschnittes bildet ein zusammenfassender Überblick über Arbeiten, die den Einsatz von differentialthermoanalytischen Methoden in der heterogenen Katalyse bzw. bei der Untersuchung der thermischen Effekte von verschiedenen Substanzen behandeln, und über solche, die Angaben über kinetische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die Hydrierung von Kohlenmonoxid (FT-Synthese) enthalten.

1.1. Hintergrund und Problemstellung

Die direkte Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H_2 wurde 1926 von Fischer und Tropsch entwickelt [1]. Während das in der ersten Entwicklungsphase der FT-Forschung angestrebte Ziel die Erzeugung langkettiger Kohlenwasserstoffe (Öl, Benzin) war, liegt der gegenwärtige Schwerpunkt aus Gründen der Rentabilität auf der Bildung der C_2- bis C_4-Olefine (Vorprodukte für die Petrochemie) [2-4] .

Um die Wirtschaftlichkeit der FT-Synthese zu verbessern, ist es notwendig, die obengenannten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe möglichst selektiv und in hoher Ausbeute zu erzeugen. Zur Erreichung dieses Ziels stehen mehrere Wege offen. Die beiden ersten bestehen darin, die Reaktionstechnik bzw. -führung und die Synthesebedingungen zu optimieren [5,6] . Eine größere Bedeutung wird jedoch im allgemeinen der Veränderung des eingesetzten Katalysators zugemessen [2], d.h. seiner strukturellen und chemischen (Adsorptions-) Eigenschaften. Die zuletzt genannten charakteristischen

Größen eines Kontaktes können durch die Art der Komponenten [7-12], der Herstellungsweise [13] und durch die Vorbehandlungsbedingungen [14-17] modifiziert werden.

Hinsichtlich der Aktivität und der angestrebten Selektivität zeigten bisher eisenhaltige Katalysatoren im Gegensatz zu solchen, deren Hauptkomponente Kobalt und Nickel waren, die besten Ergebnisse [2,3,7-11] , denn durch die Zugabe von verschiedenen Mengen an unterschiedlichen Aktivatoren (Elemente der Nebengruppen IV - VII) ließ sich die Produktverteilung bei der FT-Synthese so begrenzen, daß eine relativ hohe Ausbeute an kurzkettigen Olefinen erzielt werden konnte. Allerdings liefen an eisenhaltigen Kontakten außer der CO-Hydrierung auch zwei unerwünschte Nebenreaktionen ab und zwar bei Reaktionstemperaturen über 250°C die Konvertierung von CO ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) und bei Temperaturen über 300°C die Boudouard-Reaktion ($2\ CO \rightarrow C + CO_2$). Daher bestand das Syntheseprodukt nicht nur aus Kohlenwasserstoffen, sondern ebenfalls aus nicht unerheblichen Mengen an Kohlendioxid [2]. Das zweite Ziel der Katalysatorforschung ist also die Unterdrückung der obengenannten Nebenreaktionen.

Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand kommen als Aktivatoren für modifizierte Eisenkatalysatoren vor allem die Oxide des Titans, Vanadiums, Molybdäns und des Mangans infrage. Diese Zusätze bewirken eine verminderte Bildung von Paraffinen und eine Begrenzung der Primärprodukte auf $C_1 - C_5$ oder-C_6 - Kohlenwasserstoffe [2,3,10,11].

Die zweite Möglichkeit, Einfluß auf die Struktur bzw. auf die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators auszuüben, besteht in der Art der Herstellung und ihrer Bedingungen [3]. FT-Katalysatoren werden im allgemeinen auf drei verschiedenen Wegen gewonnen. Das wäre zunächst einmal die gemeinsame Fällung der Komponenten aus ihrer wäßrigen Lösung. Die so hergestellten Kontakte verfügen zumeist über eine relativ große Oberfläche, aber ihre Struktur zeigt sich gegenüber thermischen Belastungen nicht als stabil [3]. Den

Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Struktur sowie die Phasenzusammensetzung und damit auf die Syntheseaktivität von verschiedenen Eisenkatalysatoren untersuchte Rähse et al. [13]. Dabei zeigte sich, daß die katalytische Aktivität, gemessen als CO-Umsatz, vom pH-Wert der Fällung abhängig ist und der optimale Wert in diesem Zusammenhang zwischen 6,8 und 7,4 liegt.

Das zweite Herstellungsverfahren ist die Imprägnierung eines geeigneten Trägers, meistens SiO_2 oder Al_2O_3, mit der Lösung der gewünschten aktiven Komponente [12]. Solche Katalysatoren zeichnen sich in den meisten Fällen durch eine zum Teil noch größere Oberfläche und einen hohen Dispersionsgrad der aufgebrachten Substanz aus [3]. Außerdem werden in der Regel Wechselwirkungen zwischen Träger und Substanz beobachtet [18].

Eine dritte Methode ist die der mechanischen Vermischung der zumeist oxidischen Komponenten, die dabei zumindest makroskopisch homogen verteilt werden können. Dieses Verfahren ist gekennzeichnet durch Einfachheit und gute Reproduzierbarkeit [3]. Es können praktisch beliebige Mengenverhältnisse der interessierenden Katalysatorbestandteile eingestellt werden. Die Möglichkeiten zur Strukturbeeinflussung sind im Vergleich zu den Fällungskatalysatoren allerdings nur begrenzt.

Bevor die nach den vorstehend erwähnten Verfahren gewonnenen Substanzen syntheseaktiv, d.h. zu den eigentlichen Katalysatoren, werden, ist noch eine thermische und reduktive Vorbehandlung sowie das Durchlaufen einer Aktivierungsphase (Formierung) notwendig bzw. angebracht [3]. Während die thermische Behandlung in Inertgas oder Luft erfolgt, werden die beiden anderen in Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid oder Mischungen davon durchgeführt. Die Variation der Bedingungen dieser Behandlungen bietet eine weitere Gelegenheit, die Struktur und Phasenzusammensetzung (Ausbildung von Mischphasen) sowie damit die Aktivität und Selektivität von FT-Katalysatoren zu modifizieren.

Mit dieser Thematik haben sich mehrere Forscher beschäftigt. So stellte Anderson [14] fest, daß eine Zunahme der Temperungstemperatur im Bereich von 100 bis 550°C eine Abnahme der Katalysatoroberfläche bei gleichzeitiger Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers bewirkte. Den Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen auf die Struktur (Oberfläche und Porenradienverteilung), die Aktivität und die Selektivität eines Fe/Mn-Mischoxidkatalysators studierten mehrere Mitarbeiter des Lehrstuhls für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum [15-17]. Die Hauptbestandteile dieses Katalysatorvorläufers waren Eisen- und vor allem Manganoxid; außerdem enthielt er in geringeren Mengen Zink- und Siliziumdioxid und als energetischen Promotor Kaliumkarbonat.

Der Autor dieser Arbeit [15] untersuchte bereits früher ausführlich den Einfluß der Zeitdauer und der Höhe der Temperatur sowohl der thermischen als auch der reduktiven Behandlung auf die Porenstruktur des zuvor genannten Mischoxides. An zwei ausgewählten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen (300 und 500°C) reduziert worden waren, führte er außerdem in einem Rohrreaktor (Quarz) bei Atmosphärendruck Synthesen durch. Dabei konnte er feststellen, daß die Produktverteilung und die Aktivität des Fe/Mn-Katalysators durch die Höhe der Reduktionstemperatur beeinflußbar war.

Ausführlicher mit der Aktivität und Selektivität von ähnlich vorbehandelten ($T_{Red.}$ = 300 und 500°C) Proben des gleichen Fe/Mn-Katalysators befaßten sich Zein El Deen et al. [16]. Zu diesem Zweck führten sie Untersuchungen zur Kinetik der CO-Hydrierung in einem Kreislaufreaktor (Berty) bei Gesamtdrucken von 5 - 15 bar und Temperaturen von 258 - 323°C durch. Dabei zeigte sich, daß die bei 300°C reduzierte Katalysatorprobe (A) aktiver war bzw. bei gleicher Synthesetemperatur eine höhere CO-Verbrachsgeschwindigkeit aufwies als die bei 500°C reduzierte Probe (C). Außerdem war die ermittelte Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den beiden Katalysatorproben nicht gleich. Der Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Produktverteilung,

der allerdings nicht sehr ausgeprägt war, äußerte sich vor allem in einer höheren Olefin-Selektivität der Probe C.

Um die Ursachen für dieses unterschiedliche Aktivitätsverhalten aufzuklären, untersuchten Lohrengel et al. [17] zum einen die Struktur und zum anderen die Adsorptionseigenschaften der beiden Katalysatorproben bezüglich CO, H_2 und C_2H_4. Dabei stellten sie fest, daß der Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Größe der Oberfläche und die Porenradienverteilung nur gering war und die beobachteten diesbezüglichen Unterschiede nicht ausreichten, um den obengenannten Sachverhalt zu erklären. Wesentlich aufschlußreicher waren in dieser Beziehung die Ergebnisse der Adsorptionsversuche, denn es zeigte sich, daß die Adsorptionsaktivität des Katalysators A bei vergleichbaren Temperaturen größer war als die von C. In Übereinstimmung damit ergab ein Vergleich der auf die Zahl der aktiven Zentren bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit von CO an einem aktiven Zentrum des Katalysators A höher war als an einem solchen von C. Die unterschiedliche Selektivität der beiden Katalysatoren bezüglich der Bildung der Olefine führen Lohrengel et al. auf die von ihnen gemessenen verschieden großen Adsorptionswärmen des Äthylens zurück. Ihrer Meinung nach bewirkt die stärkere Adsorption des Äthylens am Katalysator A eine größere Reaktivität der adsorbierten C_2H_4-Moleküle, was die Bildung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen und die Hydrierung zum Äthan anbetrifft. Ergänzend durchgeführte ESCA-Untersuchungen ergaben, daß sich die atomaren Zusammensetzungen der beiden Katalysatoroberflächen nicht signifikant voneinander unterschieden. Aufgrund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse vermuten nun Lohrengel et al., daß die unterschiedlichen Reduktionstemperaturen zur Bildung von verschiedenartigen aus den einzelnen Komponenten bestehenden Verbindungen an der Katalysatoroberfläche geführt haben.

Wie die oben dargestellten Forschungsergebnisse von verschiedenen Autoren zeigen, kann die Selektivität und vor

allem die Aktivität eines FT-Katalysators durch die Bedingungen der Vorbehandlung beeinflußt werden. Die Frage nach dem warum und wie konnte bisher allerdings nur unvollständig oder hypothetisch beantwortet werden. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Ursachen für den vorstehend beschriebenen Sachverhalt aufzuklären. Zu diesem Zweck sollte als erstes herausgefunden werden, was im einzelnen bei der thermischen und chemischen Vorbehandlung eines FT-Katalysators geschieht, als zweites sollten die diesbezüglichen Auswirkungen auf sein Syntheseverhalten untersucht werden und als drittes sollten die dabei gewonnenen Ergebnisse in der Diskussion unter Berücksichtigung von geeigneter Literatur miteinander korreliert werden.

Als "Modellkatalysatoren" für die Versuche dieser Arbeit wurden aufgrund der zuvor dargelegten vorteilhaften Syntheseeigenschaften zwei eisenhaltige Entwicklungskatalysatoren* ausgewählt, die einen unterschiedlichen Aktivator enthielten. Einer von ihnen ist der gleiche Fe/Mn-Oxid-Katalysator, der auch in den drei letzten der oben referierten Arbeiten Gegenstand der Untersuchungen war. Der andere ist ein Fe/V-Oxid-Kontakt, an dem bereits von Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum Synthesen durchgeführt wurden, deren Ergebnisse aber bisher nicht veröffentlicht worden sind. Der erste Katalysator besteht, wie bereits erwähnt, im wesentlichen aus Fe_2O_3 (15 Ma.%), MnO_2 (75,1 Ma.%), ZnO (4,6 Ma.%) und K_2CO_3 (1,7 Ma.%), während die Komponenten des zweiten Kontaktes Fe_2O_3 (47,4 Ma.%), V_2O_5 (47,3 Ma.%), ZnO (3,3 Ma.%) und K_2CO_3 (1,9 Ma.%) sind (siehe Tabelle 6, S. 66). Um die bei der Vorbehandlung vermutlich auftretenden Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Katalysatorbestandteilen und ihre Folgen aufzudecken, werden auch die einzelnen Komponenten und drei unterschiedlich zusammengesetzte Fe/Mn-Oxid-Mischungen bei den gleichen

---

* Diese Katalysatoren wurden freundlicherweise von der Ruhrchemie AG zur Verfügung gestellt.

Bedingungen, wie die beiden Katalysatoren vorbehandelt. Zwei der drei Mischungen (mit und ohne Zusatz von CuO und K_2CO_3) wiesen ein ähnliches Fe/Mn-Verhältnis auf wie der oben beschriebene Fe/Mn-Kontakt, während die dritte ein größeres Verhältnis besaß (siehe Tabelle 6, S. 66).

Die rein thermische Vorbehandlung wird zweckmäßigerweise, wie in anderen Arbeiten auch, in Inertgasatmosphäre durchgeführt; die reduktive (chemische) sollte nicht nur in Wasserstoff, sondern ebenfalls in Kohlenmonoxid erfolgen. Aufgrund der gegebenen apparativen Möglichkeiten und, um Fest-Fest-Reaktionen zu ermöglichen, sollte die höchste Vorbehandlungstemperatur bei etwa 1000°C liegen.

Als Untersuchungsmethode für die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge in und an den vorstehend aufgeführten Substanzen während der Vorbehandlung wurde die Differentialthermoanalyse (DTA) gewählt. Das in Abschnitt 2.1. ausführlich beschriebene DTA-Meßprinzip besteht im wesentlichen darin, daß eine Probe- und eine thermisch inerte Vergleichssubstanz (Referenz) in einem gemeinsamen Ofen temperaturprogrammiert (z.B. linear) aufgeheizt werden. Registriert wird dabei im Thermogramm (Meßwertaufzeichnung der DTA) die Probentemperatur und die Differenz zwischen der Proben- und Referenztemperatur. Eine durch das Ablaufen eines exo- bzw. endothermen Prozesses bedingte Veränderung der Temperaturdifferenz, die im Grundzustand nahe bei 0 liegt, äußert sich in einer vorübergehenden Auslenkung (Peak) der mehr oder weniger waagerechten Basislinie. Die Fläche eines solchen Peaks ist in etwa der bei der dazugehörigen Reaktion umgesetzten Wärmemenge proportional.

Bezüglich des Verhaltens der obengenannten Substanzen bei der Vorbehandlung sollten die Ergebnisse der DTA-Messungen im einzelnen zeigen,

- ob und gegebenenfalls bei welchen Temperaturen Umwandlungen beim temperaturprogrammierten Aufheizen (TPA) in inerter Atmosphäre beobachtet werden können,
- bei welchen Temperaturen während des TPA in Wasserstoff

Reduktionsvorgänge einsetzen und wie groß der Reduktionsgrad der jeweiligen Probe ist
- ob und gegebenenfalls bei welcher Temperatur beim TPA von einigen in den meisten Fällen reduzierten Proben in CO-Atmosphäre die exotherme Boudouard-Reaktion auftritt.

Wenn mittels dieser Methode besondere Effekte beobachtet werden, dann sollten von entsprechend behandelten Reinsubstanzen, Mischungen und Katalysatoren die BET-Oberfläche und die Porenradienverteilung bestimmt und ihre Aktivität und Selektivität vermessen werden. Die letzteren Messungen sollten in einer mikrokatalytischen Apparatur durchgeführt werden und zwar unter allgemein üblichen Synthesebedingungen (Temperaturen bis 350°C, Drücke bis 40 bar). Da die Fischer-Tropsch-Synthese eine exotherm verlaufende Reaktion ist, konnten die Untersuchungen des Syntheseverhaltens (Aktivität und Selektivität) der verschiedenen Substanzen in einer druckfesten DTA-Apparatur erfolgen. Dabei sollte nun festgestellt werden,
- bei welcher Temperatur die Synthese meßbar einsetzt (Start-Temperatur),
- wie die Bruttoreaktions- bzw. CO-Verbrauchsgeschwindigkeit von der Temperatur und gegebenenfalls von den Partialdrucken des CO und H_2 abhängt,
- ob die ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie temperaturabhängig ist und somit Transportvorgänge eine Rolle spielen,
- inwieweit schließlich die chemische Zusammensetzung und eine unterschiedliche Vorbehandlung bzw. Porenstruktur einer Substanz deren Aktivität und Selektivität bezüglich der $C_1 - C_4$ - Olefine beeinflussen.

1.2. Literaturüberblick

Den ersten Teil dieses Abschnittes bildet die Darstellung der Literaturergebnisse von TPA-Versuchen mit verschiedenen, zumeist oxidischen Feststoffen, die auch Gegenstand der Un-

tersuchungen der vorliegenden Arbeit sind.Im zweiten Teil wird dann auf Arbeiten eingegangen, die den Einsatz der Differentialthermoanalyse in der Katalyse beinhalten und zwar schwerpunktmäßig bei der Untersuchung der Hydrierung von CO. Abschließend werden dann auszugsweise die in der Literatur vorhandenen kinetischen Daten und einfachen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die CO-Hydrierung wiedergegeben.

1.2.1. (Differential-) Thermoanalytische Untersuchungen des Verhaltens von FT-Katalysatoren und deren Komponenten beim Kalzinieren und Reduzieren

Der erste Teil der Zielsetzung dieser Arbeit (siehe Abschnitt 1.1.) beinhaltet primär die Beobachtung und sekundär die Deutung von thermischen Effekten beim temperaturprogrammierten Aufheizen der verschiedenen, weiter oben genannten Substanzen in inerter und reduktiver (H_2, CO) Atmosphäre. Da nun nach dem Auftreten eines solchen Effektes (Thermogrammpeak) die betreffende Probe weder chemisch noch röntgenographisch untersucht wird, ist es zur Identifizierung der jeweils ablaufenden Reaktion nötig, die eigenen primären Ergebnisse mit geeigneten Literaturdaten zu vergleichen, die, soweit sie bekannt sind, nachfolgend beschrieben und erläutert werden. Die wichtigsten dieser veröffentlichten Daten, die nach verschiedenen thermoanalytischen Methoden (DTA, DTG, TG) erhalten wurden, sind in Tabelle 1 (S. 17-20) nach Versuchsatmosphäre und Substanzart geordnet dargestellt. Die ausführliche Diskussion dieser Werte erfolgt in den Abschnitten 5.1. und 5.2., wobei die Literaturergebnisse untereinander und mit den Resultaten dieser Arbeit verglichen werden. Im Gegensatz zum DTA-Prinzip, das bereits in Abschnitt 1.1. in seinen Grundzügen beschrieben wurde, wird bei der Differentialthermogravimetrie (DTG) statt der vorübergehenden Temperaturdifferenz die Geschwindigkeit der zeitweisen Veränderung der Gewichtsdifferenz zwischen Probe-

und Referenzsubstanz gemessen (siehe Abschnitt 2.1.). Die einfachere thermogravimetrische Methode (TG) beinhaltet neben der Messung der Probentemperatur dagegen nur die des Verlaufes des Probengewichtes relativ zu dem des Referenzgewichtes beim gemeinsamen Aufheizen der Substanzen. Um die veröffentlichten Ergebnisse bezüglich der Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Substanzen vergleichbarer zu machen, wurde als gemeinsame Basis die nachfolgend erläuterte Onset-Temperatur (siehe Abschnitt 2.3.) gewählt und in den Fällen, wo sie in der jeweiligen Literatur nicht angegeben ist, wurde diese Temperatur zeichnerisch mit einer Genauigkeit von in der Regel ± 5°C aus den publizierten Thermogrammen entnommen. Dies geschieht durch die Bestimmung des Schnittpunktes und durch die Projektion dieses Punktes auf die Meßkurve der Probentemperatur. Zu bemerken ist noch, daß nur ein Teil der nachfolgend referierten Arbeiten über das Verhalten von Reinsubstanzen und deren Mischungen beim TPA direkt unter dem Blickwinkel der FT-Synthese bzw. -Katalysatoren durchgeführt wurde.

In einer Zusammenfassung berichten Bhattacharyya und Datta [19] über die Ergebnisse ihrer DTA-Untersuchungen von zahlreichen Oxiden und deren binären bzw. ternären Mischungen. Sie stellten ihre Oxide zumeist aus entsprechenden Nitrat-Lösungen durch Fällung (z.B.mit NH_4OH) her. Die Durchführung ihrer TPA-Versuche erfolgte in einer selbstgebauten DTA-Apparatur bei Atmosphärendruck in Luft. Bei ZnO beobachteten sie bis 800°C nur die Abspaltung von Wasser (245°C). Fe_2O_3-Gel zeigte bis 600°C zusätzlich die Bildung von α-Fe_2O_3 (385°C). Die endotherme zweistufige Abspaltung von Sauerstoff (500°C bzw. 915°C) erfolgte beim Aufheizen von MnO_2 bis 920°C.

Dollimore und Tonge [20] stellten aus Mangankarbonat durch thermische Zersetzung bei 420°C ein Gemisch von Manganoxiden mit verschiedenen Wertigkeitsstufen (2 - 4) her. Mit steigender Versuchsdauer nahm der Anteil der niederen Oxide ab. Sie untersuchten das komplexe System (verschiedene Modifikationen der einzelnen Oxide) röntgenographisch und ther-

mogravimetrisch in Luft.Abhängig von der Zusammensetzung der Gemische ergeben sich folgende Bereiche: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (600°C-680°C) , $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (860°C - 970°C). Die in Tabelle 1 (S. 17-20) angegebenen Onset-Temperaturen wurden dem Thermogramm mit der höchsten durchschnittlichen Oxidationszahl entnommen.

Matsushima und Thoburn [21] untersuchten in einer selbstgebauten DTA-Apparatur MnO_2 (hergestellt durch thermische Zersetzung von Mangannitrat) im Bereich von 250°C - 1000°C. Sie bestimmten mit einem Manostaten den erzeugten Sauerstoffdruck bei der zweistufigen Abspaltung von O_2 (562°C bzw. 927°C). Aus der Steigung der van't Hoff-Kurven entnahmen sie die Reaktionsenthalpien für die beiden Umwandlungen (ca. 105 kJ/mol_{O_2}). Die Regressionskoeffizienten bei der linearen Regression der Meßwerte liegen bei 0.92 bzw. 0.95.

Auch Hitchcock und Pelter [22] führten mit γ-MnO_2, gewonnen durch Abscheidung an einer Titananode, TG, DTG und EGA-Versuche (Evolved Gas Analysis) in Sauerstoffatmosphäre durch. Sie beobachteten bis 730°C die 3-stufige Abspaltung von Wasser und die Reaktion $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (565°C).

Aus entsprechenden Ammoniummetalloxalaten stellten Pâris et al. [23] durch Pyrolyse bis 400°C unter anderem γ-Fe_2O_3 her. Aus dem DTA-Diagramm konnten sie entnehmen, daß im Bereich bis 870°C in Luft zunächst Wasser endotherm abgespalten wird (100°C - 250°C) und dann bei 405°C (Onset-Temperatur) die Umwandlung zu α-Fe_2O_3 erfolgt.

In einer neueren Arbeit untersuchten Unmuth et al. [24] unter anderem Eisenträgerkatalysatoren (5 % Fe/SiO_2) in H_2-Atmosphäre mittels TPR (temperaturprogrammierte Reduktion). Beim Aufheizen von Raumtemperatur bis 550°C beobachteten sie im TG-Diagramm 2 teilweise verschmolzene Peaks, α und β (Onset-Temperatur: 295°C bzw. 320°C). Um die zugehörigen Reaktionen zu identifizieren, entnahmen sie nach jedem Peak eine Probe und bestimmten mit der Mössbauer-Spektroskopie den Oxidationszustand des Eisens. Aus den Spektren folgerten sie, daß nach dem α-Peak fast nur Fe_3O_4 vorlag und nach

dem β-Peak bei 485°C überwiegend metallisches Eisen (je nach Heizrate zu 46,5 - 76,7%).

Die Reduktion von α-Fe_2O_3 und CuO in strömendem Wasserstoff verfolgte Keely [25] mittels DTA und Röntgenanalyse. Die beiden Oxide wurden durch Zersetzung der entsprechenden Nitrate an Luft bei 649°C (16h) gewonnen. Das Aufheizen bis 1000°C erfolgte stufenweise an verschiedenen Proben, d.h. die erste Probe wurde unter Wasserstoff nach dem ersten Peak wieder abgekühlt, die zweite Probe nach dem zweiten Peak, usw. Die gekoppelten DTA- und Röntgen-Untersuchungen ergaben folgendes Bild: Die exotherme Reaktion $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (Onset-Temperatur: 212°C) ist bei 320°C vollständig (95 - 98%). Die weitere endotherme Reduktion zu Fe (Onset-Temperatur: 560°C) bis 635°C bringt einen Metallgehalt von 50 - 70%. 100% α-Eisen liegen bei 760°C vor. Beim weiteren Aufheizen bis zur Endtemperatur konnte der Autor noch zwei reversible endotherme Modifikationsänderungen beobachten. Bei 775°C geht α-Fe über in β-Fe (Curie-Punkt) und bei 915°C β-Fe in γ-Fe. Die Reduktion von Kupferoxid (Onset-Temperatur: 203°C) zu Kupfer ist bei 250°C nahezu vollständig (90 - 97%). Über 350°C waren keine weiteren Effekte zu beobachten.

Mit einer Kombination von DTA und EGA untersuchten Emmerich und Bayreuther [26] unter anderem die Reduktion von MnO_2 in einem Wasserstoffstrom bis 600°C. Aufgrund von zwei teilweise miteinander verschmolzenen Peaks im Bereich von 250°C bis 470°C kamen sie zu dem Schluß, daß die Reaktion $MnO_2 \rightarrow MnO$ in zwei Stufen abläuft (Onset-Temperatur: 282°C bzw. 342°C). Mit Hilfe der mit der EGA bestimmten Menge an Sauerstoff konnten die Autoren das Zwischenprodukt als Mn_2O_3 identifizieren.

S.-T. Soei [27] studierte die Reinsubstanzen und verschiedene Mischungen von γ-Mn_2O_3 und α-Fe_2O_3 mit einer gekoppelten DTA/DTG-Apparatur. Die aus entsprechenden Nitraten durch Fällung hergestellten Substanzen wurden in Luft bis 1030°C und in CO bis 550°C temperaturprogrammiert aufgeheizt. Die anschließenden Versuche in Wasserstoff brachten keine signi-

fikanten Ergebnisse. Von den Mischungen wird nur eine, vom Autor MAFEX-3 genannt, hier näher beschrieben. Sie besteht aus 18,6% Fe und 81,4% Mn. Ein ähnliches Fe/Mn-Verhältnis weist auch der in dieser Arbeit untersuchte Fe/Mn-Kontakt auf. Die Identifizierung der Phasen und der Kristallitgröße geschah durch Pulveraufnahmen mit dem Zählrohrdiffraktometer. Die Onset-Temperatur der endothermen Reaktion $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ in Luft bestimmte der Autor zu 927°C bei reinem Mn_2O_3 und zu 972°C bei der Mischung. Die Reduktion von Mn_2O_3 in CO zum grünen MnO erfolgt bei 340°C. Bei 400°C in Luft erfährt α-Fe_2O_3 eine physikalische Umwandlung, und zwar geht es von einem schwach antiferromagnetischen Zustand in einen solchen paramagnetischer Art über. Die Reduktion des Eisenoxids in CO beginnt bei 130°C (Onset-Temperatur: 286°C). Die Onset-Temperatur der exothermen Boudouard-Reaktion beträgt bei reinem Eisen 400°C und steigt durch Zugabe von Mn_2O_3 bei der Mischung (MAFEX-3) auf 530°C. Beim reinen Mn_2O_3 liegt sie bei 547°C. Die Röntgenuntersuchungen der reduzierten Proben ergaben folgendes Bild: Weder durch CO noch durch H_2 kann Mn_2O_3 zu metallischem Mangan reduziert werden. Die denkbare Zwischenstufe Mn_3O_4 bzw. die Bildung von Mn_xC durch CO konnten nicht nachgewiesen werden. Ebenso lag die Konzentration an Fe_3O_4 bzw. Fe_xC, wenn überhaupt vorhanden, unterhalb der Nachweisgrenze. Der Unterschied zwischen CO und H_2 äußerte sich unter anderem in der Kristallitgröße; bei der Reduktion mit CO waren die Eisenkristallite kleiner. Aber die CO-Behandlung allein ergab keine syntheseaktiven Kontakte.

Auch Kodama [28] führte DTA-Untersuchungen an reduziertem Fe_2O_3 in Kohlenmonoxid bis 500°C durch. Er beobachtete zwei exotherme Peaks (Onset-Temperatur: 225°C bzw. 450°C), von denen der erste bei wiederholten Behandlungen mit CO nicht mehr auftauchte. Aus diesem Grunde ordnete er dem 1. Peak die Bildung von Carbid oder Oxid zu und führte den zweiten auf die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff zurück. Bei Versuchen mit Synthesegas (H_2/CO = 1 : 1) registrierte er beim Aufheizen von Fe einen exothermen Peak, dessen Lage mit

dem ersten in CO in etwa übereinstimmt.

Ein ähnliches Bild ergaben die Experimente von Novohradsky [29] mit einem reduzierten Eisen-Fällungskatalysator (100 Fe/ 25 Cu/ 2 Mn/ 100 SiO_2/ 2 K_2O) in CO-Atmosphäre. Er beobachtete im Thermogramm zwei exotherme, zum Teil miteinander verschmolzene Peaks im Bereich von 180 - 320°C.

In der neuesten Publikation von Unmuth et al. [30] werden die Ergebnisse der beiden vorigen Autoren bestätigt und zwar durch TPC-Versuche (temperaturprogrammierte Carbidierung) mit dem bereits erwähnten Trägerkatalysator (5% Fe / SiO_2). Der mit Wasserstoff reduzierte Kontakt (90% Fe) wurde in CO und 3 H_2/CO mit drei verschiedenen Heizgeschwindigkeiten (8,5/ 12/ 14,5°C/min) auf 750°C bzw. 660°C gebracht. Im DTG-Diagramm waren in beiden Fällen (CO, 3H_2 / CO) drei teilweise verschmolzene Peaks (α , β , γ) zu beobachten, von denen der erste nur schwach ausgebildet war. Um die Signale zu deuten, wurden die C/Fe-Verhältnisse nach den β- und γ-Peaks bestimmt. Es ergaben sich, abhängig von der Heizgeschwindigkeit, für CO Werte von 0,79 bis 1,48 und für 3 H_2/CO Werte von 8,2 - 12. Das dem Fe_2C entsprechende Verhältnis von 0,5 wird also in beiden Fällen deutlich überschritten und die Autoren ordnen die Peaks β und γ der Kohlenstoffabscheidung zu. Ein weiterer Versuch wurde nach dem α-Peak abgebrochen und die Probe röntgenographisch untersucht bzw. ein Mössbauer-Spektrum erstellt. Im Fall von reinem CO war die Carbidmenge zu gering, um den Typ zu bestimmen. Im Fall von 3 H_2/CO ist die Carbidierung zwar weiter fortgeschritten, aber immer noch unvollständig, denn das C/Fe-Verhältnis liegt bei etwa 0,25. Man kann also den α-Peak als Carbid-Bildung deuten. Ein isotherm bei 256°C unter 3 H_2/CO gefahrener Versuch ergibt, daß nach drei Stunden zu 90 - 98% Fe_xC vorliegt; für CO ist dieser Wert ca. um den Faktor 2 kleiner. Die beschleunigende Wirkung von Wasserstoff auf die Carbid-Bildung und die Verkokung wird sichtbar durch die Zunahme der Menge an Fe_xC nach dem α-Peak und das C/Fe-Verhältnis nach den Peaks β und γ einerseits und durch die Verschiebung der Onset-Temperatur des α-Peaks von 310°C zu 230°C andererseits.

Hucknall und Cullis [31] untersuchten in strömendem N_2, O_2 und H_2 reines V_2O_5 und Mischungen davon mit anderen Oxiden (z.B. ZnO) im Hinblick auf ihre Aktivität bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen. TG-Versuche mit reinem V_2O_5 zeigten keine Gewichtsveränderung unterhalb 650°C. Ab 750°C nahm dann das Gewicht der Probe kontinuierlich ab, und zwar in N_2 schneller als in O_2. Im DTA-Thermogramm konnten die Autoren einen endothermen Peak beobachten, dessen Onset-Temperatur 673°C betrug. Die Ursache dafür ist das Schmelzen von V_2O_5 (Schmelzpunkt von V_2O_5: 690°C [32]). Eine Mischung aus V_2O_5 und ZnO zeigte keine Gewichtsveränderung unterhalb von 750°C in N_2 bzw. O_2, d.h. ZnO übt auf die Zersetzung des V_2O_5 einen hemmenden Einfluß aus.

Auch Bond und Tripathi [33] beschäftigten sich im Rahmen ihres Studiums des H_2-Spillover mit der Reduktion von V_2O_5 und anderer Metalloxide. Sie unterteilten die Oxide in zwei Gruppen, d.h. in solche, deren Reduktion katalytisch durch 5% Pd/SiO_2 beeinflußbar ist (z.B. V_2O_5, Fe_2O_3), und in jene, die nicht beeinflußbar sind (z.B. CuO , ZnO , MnO_2). Die Ergebnisse der DTA- bzw. TG-Untersuchungen zeigen, daß die exotherme Reduktion des reinen V_2O_5 in strömendem Wasserstoff bei ca. 400°C beginnt (Onset-Temperatur: 460°C) und nach 30 Minuten bei 600°C nahezu abgeschlossen ist. Das Endprodukt wurde mittels Röntgenanalyse als V_2O_3 identifiziert; der festgestellte Gewichtsverlust stimmt damit überein. Die unkatalysierte Reduktion erscheint im Thermogramm als 1 Peak; aber durch Zugabe des Katalysators (5% Pd/SiO_2) wird ein zweistufiger Verlauf sichtbar. Man muß also annehmen, daß die Zwischenstufe, V_2O_4, im Fall von reinem V_2O_5 nur relativ langsam gebildet wird. Die Reduktion von CuO läuft ab 157°C und wird im Thermogramm in Form von drei exothermen Peaks (Peak-Temperatur: 197°C, 242°C und 272°C) sichtbar.

Das thermische Verhalten von wasserfreiem K_2CO_3 und anderen Alkalikarbonaten studierte Gál [34] im Zusammenhang mit Aufschlußreaktionen von Metalloxiden. Beim temperaturprogrammierten Aufheizen von reinem K_2CO_3 konnte der Autor zwei endother-

me Peaks im DTA-Thermogramm beobachten (Onset-Temperatur: 320 bzw. 847°C). Im DTG-Diagramm war aber nur ein Signal bei der höheren Temperatur zu finden; das bedeutet, daß der erste endotherme Peak einer physikalischen Umwandlung entspricht (Änderung der Kristallmodifikation) und die Dissoziation des K_2CO_3 bereits in der festen Phase, wenig unterhalb seines Schmelzpunktes von 891°C [32] einsetzt.

Die Bestimmung der Kristallwassermenge von Alkalikarbonaten war Gegenstand der Untersuchungen von Reismann [35]. Beim langsamen Aufheizen (0,8°C/min) des Systems K_2CO_3 - H_2O bis 200°C konnte er im DTA-Diagramm zwei endotherme Peaks beobachten (Onset-Temperatur: 107°C und 149°C). Aber ein TG-Versuch bei einer um den Faktor 10 kleineren Heizgeschwindigkeit zeigte eine nur einstufige Dehydratation, die schon bei 115°C nahezu abgeschlossen war. Nach Meinung des Autors hat das bei Raumtemperatur stabile Hydrat die Formel $5\ K_2CO_3 \cdot 8\ H_2O$.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß, soweit vorhanden, die Ergebnisse von verschiedenen Autoren für eine bestimmte Reaktion einer Substanz mehr oder weniger stark streuen. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man bedenkt, daß diese Resultate nach verschiedenen Meßmethoden mit unterschiedlichen Geräten und unter voneinander abweichenden Versuchsbedingungen erhalten wurden. Außerdem wurde fast jede der untersuchten Substanzen auf vielfältige Weise hergestellt, so daß von einer einheitlichen Modifikation, Kristallgröße und Porenstruktur nicht die Rede sein kann. Aus den vorstehend genannten Gründen ist ein gegenseitiger Vergleich von einander entsprechenden Daten recht schwierig (siehe Abschnitt 5.1. und 5.2.).

Tabelle 1a: Onset-Temperaturen der Umwandlungen der Komponenten von FT-Kontakten in Luft bzw. Sauerstoff

Substanz [Literatur]	Reaktion (Wärmetönung)	T_{Onset} [°C] [1]	Gas (Druck) [bar]	Hr [°C/min] [2]	Vorbehandlung Gas	Vorbehandlung Dauer [h]	Vorbehandlung Temp. [°C]	Verfahren (Gerätehersteller oder -typ)	T_{Ende} [°C] [3]
Fe_2O_3 [19]	$-H_2O$ (endo)	102	Luft (1)	10 ± 1	-	-	-	DTA (Eigenbau)	600
	Kristallisation (exo)	385							
Fe_2O_3 [23]	γ-Fe_2O_3 → α-Fe_2O_3 (exo)	405	Luft	-	-	-	-	DTA	870
Fe_2O_3 [27]	schwach antiferromag. → paramagnetisch (exo)	400 [4]	Luft (1)	4	-	-	-	DTA/DTG (Setaram)	1030
MnO_2 [19]	MnO_2 → Mn_2O_3 (endo)	500	Luft (1)	10 ± 1	-	-	-	DTA (Eigenbau)	920
	Mn_2O_3 → Mn_3O_4 (endo)	915							
MnO_2 [20]	MnO_2 → Mn_2O_3	663	Luft	4	-	-	-	TG (Stanton)	1000
	Mn_2O_3 → Mn_3O_4	953							
Mn_2O_3 [27]	Mn_2O_3 → Mn_3O_4 (endo)	927 [4]	Luft (1)	4				DTA/DTG (Setaram)	1030
MnO_2 [21]	MnO_2 → Mn_2O_3 (endo)	562	O_2 (0,6)	3	O_2	24	400	DTA (Eigenbau)	1000
	Mn_2O_3 → Mn_3O_4 (endo)	927							

Tabelle 1a

Substanz [Literatur]	Reaktion (Wärmetönung)	T_{Onset} [1] [°C]	Gas (Druck) [bar]	Hr [2] [°C/min]	Vorbehandlung Gas	Dauer [h]	Temp. [°C]	Verfahren (Gerätehersteller oder -typ)	T_{Ende} [3] [°C]
MnO_2 [22]	$-H_2O$ (endo)	250 - 350	O_2 (1)	15	-	-	-	TG/DTG (Stanton Redcroft)	730
	$\gamma - MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (endo)	565							
Fe_2O_3/Mn_2O_3 [27]	$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (endo)	972 [4]	Luft (1)	4	-	-	-	DTA/DTG (Setaram)	1030
V_2O_5 [31]	Schmelzen (endo)	673 [4]	N_2	4	-	-	-	DTA/TG (Mettler Therm. anal.)	750
ZnO [19]	$-H_2O$ (endo)	245	Luft (1)	10 ± 1	-	-	-	DTA (Eigenbau)	800
K_2CO_3 [34]	Änderung d. Kristallmodifikation (endo)	320	- [5]	10	-	-	-	DTA/DTG (Paulik-Paulik-Erdey Derivatograph)	1000
	Schmelzen + Zersetzen (endo)	847							
$K_2CO_3 \times H_2O$ [35]	$-H_2O$ (endo)	107 + 149	- [5]	0,8	-	-	-	DTA/TG (Eigenbau)	200

1) Zu Vergleichszwecken wurden diese Daten aus den Thermogrammen der Literatur zeichnerisch bestimmt (± 5°C)
2) Aufheizgeschwindigkeit 3) Temperatur, bis zu der aufgeheizt wurde 4) Vom Autor der Arbeit selbst bestimmter Wert
5) Keine entsprechende Literaturangabe vorhanden

Tabelle 1b: Onset-Temperaturen der Umwandlungen der Komponenten von FT-Kontakten in Wasserstoff

Substanz [Literatur]	Reaktion (Wärmetönung)	T_{Onset} [1] [°C]	Druck [bar]	Hr [2] [°C/min]	Vorbehandlung Gas	Dauer [h]	Temp. [°C]	Verfahren (Gerätehersteller oder -typ)	T_{Ende} [3] [°C]
Fe_2O_3 [25]	$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (exo)	212	1	5 - 6	Luft	16	650	DTA (R.L.Stone)	1000
	$Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe (endo)	560							
	α-Fe $\rightarrow \beta$-Fe (endo)	775							
	β-Fe $\rightarrow \gamma$-Fe (endo)	915							
Fe/SiO_2 [24]	α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	295	1	8	Vak.	0,5	450	DTG (Cahn)	550
	$Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe	320							
MnO_2 [26]	$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (exo)	282	-	-	-	-	-	DTA (Netzsch)	600
	$Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ (exo)	342							
V_2O_5 [33]	$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$ (exo)	460	1	10	-	-	-	DTA/TG (Stanton/Beckmann)	630
CuO [25]	CuO $\rightarrow$ Cu (exo)	203	1	5 - 6	Luft	16	650	DTA (R.L.Stone)	1000
CuO [33]	CuO $\rightarrow$ Cu (exo)	197 [4] (242,272)	1	10	-	-	-	DTA/TG (Stanton/Beckmann)	-

1) Zu Vergleichszwecken wurden diese Daten aus den Thermogrammen der Literatur zeichnerisch entnommen (± 5°C)
2) Aufheizgeschwindigkeit 3) Temperatur, bis zu der aufgeheizt wurde 4) Wegen in der Veröffentlichung nicht vorhandener Thermogramme und Onset-Temperaturen sind hier die Peak-Temperaturen der Autoren angegeben

Tabelle 1c: Onset-Temperaturen der Reaktionen an und in Komponenten von FT-Kontakten in Kohlenmonoxid bzw. Synthesegas

Substanz [Literatur]	Reaktion (Wärmetönung)	T_{Onset} [1] [°C]	Gas (Druck) [bar]	Hr [2] [°C/min]	Vorbehandlung Gas	Dauer [h]	Temp. [°C]	Verfahren (Gerätehersteller oder -typ)	T_{Ende} [3] [°C]
Fe_2O_3 [27]	$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ (exo)	286 [4]	CO (1)	2	-	-	-	DTA/DTG (Setaram)	550
	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ (exo)	400 [4]							
Fe_2O_3 [28]	$x\,Fe + 2\,CO \rightarrow Fe_xC + CO_2$ (exo)	225	CO (1)	10	H_2	3	350	DTA (Eigenbau)	500
	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ (exo)	450							
Fe-Kat. [29]	$x\,Fe + 2\,CO \rightarrow Fe_xC + CO_2$ (exo)	204	CO	-	H_2	-	-	DTA (Eigenbau)	400
Fe/SiO_2 [30]	$x\,Fe + 2\,CO \rightarrow Fe_xC + CO_2$	310	CO	12	H_2	24	425	DTG (Cahn)	750
	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$	358(β)				+0,5	485 [5]		
	$x\,Fe + 2\,CO \rightarrow Fe_xC + CO_2$	230	$CO + 3H_2$						660
	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$	385(β)							
Fe_2O_3/Mn_2O_3 [27]	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ (exo)	530 [4]	CO	2	-	-	-	DTA/DTG (Setaram)	550
Mn_2O_3 [27]	$Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ (exo)	340 [4]							
	$2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ (exo)	547 [4]							

1) Zu Vergleichszwecken wurden diese Daten aus den Thermogrammen der Literatur zeichnerisch bestimmt (± 5 °C)
2) Aufheizgeschwindigkeit 3) Temperatur, bis zu der aufgeheizt wurde 4) Vom Autor der Arbeit selbst bestimmter Wert
5) Behandlung kurz vor dem Versuch

1.2.2. Einsatzmöglichkeiten der Differentialthermoanalyse und verwandter Verfahren in der Katalyse

Wie aus dem umfangreichen Übersichtsartikel von Landau und Molyneux [36] und aus anderen Veröffentlichungen hervorgeht, wurden thermoanalytische Verfahren in den letzten Jahren in zunehmendem Maße bei der Katalyse wie auch auf anderen Gebieten angewandt. Dieser Trend steht in einem ursächlichen Zusammenhang mit der fortschreitenden Verbesserung und Verfügbarkeit von geeigneten kommerziellen Geräten. In vielen Fällen wird mittels DTA, DTG usw. nur der Katalysator als solcher untersucht, d.h. sein Verhalten bei der Temperatur (Reaktionen zwischen seinen Bestandteilen) und bei der eventuellen Reduktion (Stabilität der oxidischen Komponenten), und nicht die eigentliche katalytische Reaktion, die meistens getrennt in einem der üblichen Laborreaktoren durchgeführt wird. Die so gewonnenen verschiedenen Daten werden dann miteinander verglichen bzw. korreliert. Als Beispiel für diese Vorgehensweise dient die nachfolgend beschriebene Arbeit.

Bhattacharyya et al. [37] stellten durch gemeinsame Fällung verschieden zusammengesetzte Mischungen aus Fe_2O_3 und ZrO_2 her. Abhängig vom jeweiligen Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ergaben sich beim Aufheizen an Luft unterschiedliche DTA-Kurven, d.h. die Peaks, die die Kristallisation des amorphen Eisenoxids anzeigten, verschoben sich zu höheren Temperaturwerten, wenn die Konzentration an ZrO_2 (max. Konz. = 40%) zunahm. Da amorphes Fe_2O_3 in der Regel aufgrund der größeren Oberfläche aktiver ist als kristallines, ist die Beibehaltung des amorphen Zustandes erstrebenswert und folglich ist die maximal mögliche Betriebstemperatur kleiner als die Kristallisationstemperatur. Steigt nun die letztere, so erhöht sich zwangsläufig auch die erstere. Als "Modellreaktion" für die Aktivitätstests ihrer Katalysatoren in einem Festbettreaktor wählten die Autoren die einstufige Umsetzung von Äthanol zu Butadien. Bei diesen Tests

zeigte sich, daß die Mischung, die 40% ZrO_2 enthielt und daher die höchste Kristallisationstemperatur für Fe_2O_3 besaß, auch den größten Äthanolumsatz bewirkte. Die jeweils zusätzlich ermittelte BET-Oberfläche weist die gleiche Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung auf, wie die Aktivität und die Kristallisationstemperatur des Eisenoxids. Der aktivitätsfördernde Einfluß des ZrO_2 wurde nur bei den Mischungen festgestellt, die durch die gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wurden und nicht durch die rein mechanische Vermischung der Oxide. Im Nachhinein gesehen, ist die Höhe der mittels DTA bestimmten Kristallisationstemperatur des Fe_2O_3 ein Maß für die Aktivität einer Fe_2O_3-ZrO_2-Mischung.

Von anderen Forschern, wie vom Autor der vorliegenden Arbeit, wurden auch die an einem Katalysator ablaufenden Reaktionen mit Hilfe thermoanalytischer Verfahren verfolgt, d.h. mittels DTA und DSC (Differential Scanning Calorimetry bzw. registrierende Differentialkalorimetrie). Im Gegensatz zur DTA-Methode ist beim in Abschnitt 2.1. ausführlich erläuterten DSC-Verfahren die eine der beiden registrierten Meßgrößen nicht die Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichssubstanz, sondern je nach Arbeitsprinzip des jeweiligen Gerätes primär oder sekundär die bei einer Reaktion in oder an der Probe verbrauchte bzw. erzeugte Wärmemenge pro Zeiteinheit. Die Fläche eines Thermogrammpeaks ist im Falle der DSC folglich ein genaueres und direkteres Maß für die bei einer Reaktion umgesetzte Wärmemenge als im Falle der DTA. Aufgrund des vorstehend geschilderten Sachverhaltes wurde vom Autor dieser Arbeit das Syntheseverhalten (Aktivität und Selektivität) der erwähnten Substanzen in einer DSC-Zelle untersucht.

Wedding und Farrauto [38] , die sich mit der katalytischen Nachverbrennung von Autoabgasen beschäftigten, benutzten für ihre TPA-Versuche eine quantitativ arbeitende DTA-Zelle (siehe Abschnitt 2.1.). Der von den Autoren untersuchte Kontakt bestand aus Kupfer- und Chromoxid und das synthetische Abgas enthielt außer Stickstoff 0,025% C_3H_6, 1,0% CO, 1,25%

O_2 und 10% Wasserdampf. Beim Aufheizen des oxidischen Katalysators in diesem Gasgemisch konnten Wedding und Farrauto eine durch die Verbrennung des CO bedingte Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Probe- und Referenzsubstanz (leerer Behälter) beobachten. Die Größe von diesem ΔT bei vorgegebener Probentemperatur bzw. die Temperatur für ein bestimmtes ΔT verhielt sich innerhalb gewisser Grenzen proportional zu der eingesetzten Katalysatormasse und der gebildeten CO_2-Menge. Außerdem zeigte der anfängliche CO-Umsatz eine exponentielle Abhängigkeit von der Probentemperatur. Durch Variation des CO- bzw. O_2-Partialdrucks fanden Wedding und Farrauto heraus, daß die Oxidation des Kohlenmonoxids eine Reaktion 1. Ordnung ist. Die von ihnen aus den DTA-Kurven ($\Delta T = f(T)$) ermittelte Aktivierungsenergie (siehe Abschnitt 2.4.) von 71 kJ/mol stimmt gut mit den Ergebnissen überein, die bei entsprechenden Versuchen in einem konventionellen katalytischen Reaktor erzielt wurden.

Auch Barcicki et al. [39] testeten ihre Nachverbrennungskatalysatoren in einer modifizierten DTA-Apparatur. In einem strömenden Luft/Methan-Gemisch ermittelten sie beim TPA die Zündtemperatur und die optimale Arbeitstemperatur, d.h. die Aktivität und deren Stabilität bzw. die Desaktivierung von Fe_2O_3, Co_2O_3, Sm_2O_3 und CaO. Bei der Auswertung ihrer Versuche nehmen die Autoren an, daß die gebildete Reaktionswärme am Katalysator proportional der Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Kodama [28] untersuchte 1930 als erster mit Hilfe des DTA-Verfahrens verschiedene Feststoffe auf ihre Eignung für die FT-Synthese (CO-Hydrierung) bei Atmosphärendruck. Seine zu diesem Zweck selbstgebaute Apparatur bestand aus einem Glasrohr, das zwei Röhrchen aus dem gleichen Material eingebettet in einem Graphitblock enthielt, von denen eines mit der zu testenden Substanz gefüllt war. Die von Synthesegas (CO/H_2-Gemisch) durchströmte Meßanordnung wurde bei den Aktivitätstests mit konstanter Geschwindigkeit (10°C/min) von Raumtemperatur bis auf 450°C erhitzt. Zeigte dabei eine Sub-

stanz katalytische Aktivität, so rief die freiwerdende Reaktionswärme eine Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichsröhrchen hervor. Die folglich zwischen den entsprechenden Temperaturfühlern auftretende Thermospannung wurde mit Hilfe eines Galvanometers bestimmt. Die untersuchten Stoffe waren Cu, Ni, Co und Fe. Die Gewinnung dieser Metalle geschah in der gleichen Apparatur bei Temperaturen zwischen 300 und 450°C durch eine dreistündige Reduktion der entsprechenden Oxide mittels H_2 (1 bar). Aufgrund der meßtechnischen Einfachheit dieses DTA-Gerätes (vgl. Abschnitt 2.1.) haben die von Kodama erzielten Ergebnisse nur qualitativen Charakter. Bei den TPA-Versuchen zeigte sich, daß an Cu im durchfahrenen Temperaturbereich keine CO-Hydrierung oder andere Reaktionen stattfanden. An Nickel wurde nur Methan gebildet, an Co und Fe dagegen auch längerkettige Kohlenwasserstoffe und elementarer Kohlenstoff (Boudouard-Reaktion). Der Einfluß der Reduktionstemperatur machte sich beim Nickel und besonders beim Kobalt dadurch bemerkbar, daß mit dem Anstieg dieser Temperatur (Ni: von 250 auf 350°C / Co: von 310 auf 420°C) die Starttemperatur der FT-Synthese zunahm (Ni: von 150 auf 200°C / Co: von 184 auf 240°C) bzw. die Aktivität sank. Die im Falle von Kobalt und Eisen neben der Kohlenwasserstoffbildung festgestellte Abscheidung von elementarem Kohlenstoff wurde in den dazugehörigen Thermogrammen sichtbar durch das Erscheinen von zwei Peaks, von denen derjenige bei der höheren Temperatur der Disproportionierung von CO zugeordnet werden konnte. In einer weiteren Veröffentlichung berichtet Kodama [40] über die Auswirkungen von verschiedenen Zusätzen (K_2CO_3, Cu, ThO_2, Al_2O_3 und MnO) auf die Aktivität von Kobalt, d.h. auf die beim temperaturprogrammierten Aufheizen ermittelte Start-Temperatur der CO-Hydrierung.

Im Rahmen einer neueren Arbeit untersuchte Novohradsky [29] mit Hilfe der DTA das thermische Verhalten von verschiedenen oxidischen Eisenfällungskatalysatoren bis 400°C sowohl in strömendem N_2 bzw. H_2 (Kalzinierung bzw. Reduktion), als

auch in einem strömenden H_2/CO-Gemisch (CO-Hydrierung). Aufgrund der relativ großen Probemenge von 4 cm^3 (Korngröße: 0,5 - 1mm) und der damit zwangsläufig verbundenen erheblichen Temperaturgradienten innerhalb der Probe (vgl. Abschnitt 2.1.) sind die Ergebnisse dieses Autors auch nur qualitativer Art. Die getesteten Katalysatorvorläufer enthielten zum Teil Kieselgur als Trägersubstanz und neben anderen Zusatzstoffen (Promotoren) unterschiedlich große Mengen an CuO, das ebenso wie eine vorherige Trocknung des Kontaktes die Reduktion des Eisenoxids erleichterte. Beim zuerst durchgeführten Aufheizen der verschiedenen Proben in N_2 beobachtete Novohradsky die endotherme Abspaltung von H_2O bis ca. 290°C und daran anschließend die exotherme Umwandlung des amorphen Eisenoxids in das kristalline α-Fe_2O_3, wobei die Höhe der Umwandlungstemperatur von den Fällungsbedingungen und von der Anwesenheit der Zusatzstoffe abhing. Beim temperaturprogrammierten Erhitzen der kalzinierten Proben in H_2 konnte der Autor in den dazugehörigen Thermogrammen die exotherme Bildung von Fe_3O_4 feststellen. Die weitergehende Reduktion zum Eisenmetall verläuft nach seiner Meinung unterhalb von 400°C ohne CuO-Zusatz nur langsam. Als Novohradsky schließlich einen der reduzierten Katalysatoren (100 Fe, 25 Cu, 2 Mn, 100 Kieselgur, 2 K_2O) unter Synthesegas aufheizte, konnte er in dem betreffenden Thermogramm ab 244°C die exotherme CO-Hydrierung beobachten.

Aufgrund der von der DSC-Methode gebotenen Möglichkeit, in und an Feststoffen erzeugte bzw. verbrauchte Reaktionswärme quantitativ zu erfassen, halten Beecroft et al. [41] diese Meßtechnik für geeignet, mit ihrer Hilfe die Kinetik von einfachen katalytischen Reaktionen (mit ausreichend großer Wärmetönung) aufzuklären. Als "Modellreaktion" wählten die Autoren die exotherme Methanisierung von Kohlenmonoxid (eine spezielle Art der CO-Hydrierung) an einem Ni/Al_2O_3-Fällungskatalysator. Mittels DSC untersuchten sie zunächst in N_2-Atmosphäre bis ca. 400°C das thermische Verhalten des aus einer Nickel-/Aluminiumnitrat-Lösung durch Zugabe von Na_2CO_3

gefällten Katalysatorvorläufers im Vergleich zu dem Verhalten der beiden Reinsubstanzen. In den Thermogrammen der anschließenden TPA-Versuche in H_2 war kein eindeutiger Effekt festzustellen, da die Reduktion von NiO nahezu thermisch neutral verläuft und die von Al_2O_3 unter den gegebenen Umständen (T_{max} = 500°C) nicht stattfindet. Die Methanisierungsversuche schließlich wurden etwa bei Atmosphärendruck in einem aus H_2 und CO (Mischungsverhältnis: 3 : 1) zusammengesetzten Gasstrom durchgeführt. Der Wasserstoffüberschuß diente dazu, das unerwünschte Ablaufen der Boudouard-Reaktion am Kontakt, d.h. die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff, zu verhindern. Beim temperaturprogrammierten Aufheizen ihrer Katalysatorproben in dem ebengenannten Gasgemisch konnten Beecroft et al. in den dazugehörigen Thermogrammen einen durch die CH_4-Bildung hervorgerufenen exothermen Effekt, d.h. ein Ansteigen der Meßkurve (Wärme/Zeit) beobachten. Die Autoren postulieren in diesem Zusammenhang, daß die gemessene Wärmebildungsgeschwindigkeit (d (ΔH)/dt) proportional der Reaktionsgeschwindigkeit (CO-Verbrauchsgeschwindigkeit) ist und setzen dabei voraus, daß die spezifische Reaktionswärme (ΔH_T^o) nicht von der Temperatur abhängt bzw. konstant ist und differentielle Reaktionsbedingungen vorliegen (geringer CO-Umsatz bzw. in etwa konstante Partialdrucke von H_2 und CO). Was die letztere Annahme anbetrifft, so vermuten die Autoren, daß sie nicht ganz zutrifft, denn sie konnten bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Gasdurchsatz (10 - 120 cm^3/min) ein Ansteigen der Wärmebildungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Der wahrscheinlichere Grund für diese Beobachtung dürfte wohl die Zunahme des Synthesedrucks sein, die bedingt ist durch den für die höhere Strömungsgeschwindigkeit notwendigen größeren Druckabfall am Zellausgang. Um dieser Schwierigkeit auszuweichen, benutzten Beecroft et al. bei Vergleichsmessungen stets die gleiche Volumengeschwindigkeit (120 cm^3/min).

Die Ergebnisse zweier Serien (A und B) von TPA-Versuchen mit unterschiedlich lange bei 500°C reduzierten Katalysatorproben zeigen, daß mit zunehmender Reduktionsdauer die Aktivität

(Reaktionsgeschwindigkeit) des Ni/Al_2O_3-Kontaktes anstieg. Eine Anhebung der Temperatur der der Reduktion vorangehenden Kalzinierung von 800 (A) auf 900 K (B) hatte, wie aus den entsprechenden Thermogrammen ersichtlich ist, genau das Gegenteil zur Folge, d.h. die Aktivität sank. Letzteres bewirkten in weitaus stärkerem Maße über eine Katalysatorprobe geleitete H_2S-Pulse.Um die Temperaturabhängigkeit der Methanisierung in Form der Aktivierungsenergie (E_a) bestimmen zu können, trugen die Autoren für jeden TPA-Versuch $\log(d(\Delta H)/dt)$ gegen $1/T$ auf (Arrhenius-Diagramm); Werte für die jeweiligen Aktivierungsenergien geben sie in ihrer Veröffentlichung allerdings nicht an. Aber die Lage der verschiedenen Geraden in den Arrhenius-Diagrammen deutet an, daß die Temperaturabhängigkeit der Methanisierung durch die Bedingungen der Katalysatorvorbehandlung (Höhe der Kalzinierungstemperatur und Dauer der Reduktion) deutlich beeinflußt wird.

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse der Literatur kann man zusammenfassend sagen, daß sich DTA und DSC gut für die Untersuchung von Katalysatoren und die an ihnen ablaufenden Reaktionen eignen, denn diese Methoden liefern diesbezüglich wichtige Informationen, die, ergänzt durch Daten von Strukturuntersuchungen und Produktgasanalysen, den Erkenntnisstand bei der heterogenen Katalyse erhöhen (vgl. Abschnitt 5.5.). Im Detail heißt das, daß man mit Hilfe der obengenannten Methoden die thermischen Effekte (Onset-Temperatur, Art und Größe) erfassen kann, die bei der Vorbehandlung (Kalzinierung und Reduktion) von Katalysatoren auftreten können; und man nach Hinzuziehung von röntgenographischen oder ähnlichen Meßdaten dann schlußfolgern kann, welche Phasenzusammensetzung die Kontakte zu Beginn der eigentlichen katalytischen Reaktion aufweisen. Weiterhin gestatten die thermoanalytischen Methoden, d.h. vor allem die DSC, die Ermittlung der Aktivität der Katalysatoren (Start-Temperatur der Reaktion und Temperatur für einen vorgegebenen Umsatz) und der Temperaturabhängigkeit von katalytischen Reaktionen (E_a). Wenn nun noch geeignete Reaktionsgeschwindigkeitsan-

sätze (vgl. Abschnitt 1.2.3.) bekannt sind, ist es außerdem möglich, durch Variation der Reaktandenkonzentrationen neben der Aktivierungsenergie (E_a) weitere kinetische Parameter zu bestimmen. Ein Vergleich der bei der Vorbehandlung gewonnenen Resultate mit den Untersuchungsergebnissen der katalytischen Reaktion erlaubt schließlich Aussagen über den Einfluß der Phasenzusammensetzung auf die Aktivität und bei Vorhandensein von Produktgasanalysen auf die Selektivität eines Kontaktes.

1.2.3. Formalkinetik der Hydrierung von Kohlenmonoxid

Wie bereits oben angedeutet, bildet ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz die Grundlage für die Ermittlung der kinetischen Parameter einer Reaktion. Da mittels reiner (keine parallelen, kontinuierlichen Produktgasanalysen) thermoanalytischer Verfahren (DTA, DSC) über die jeweils umgesetzte Wärme nur der Verlauf der Bruttoreaktion verfolgt werden kann, sind für den Fall der CO-Hydrierung allein solche Ansätze geeignet, die einen Ausdruck für die Verbrauchsgeschwindigkeit eines der beiden Reaktanden bzw. für die Bildungsgeschwindigkeit der gesamten Produkte beinhalten. Bei der Auswahl der hier zu diesem Thema angeführten Publikationen wurde dies, soweit möglich, berücksichtigt. Die wichtigsten der kinetischen und experimentellen Daten aus dieser Literatur sind in Tabelle 2 (S. 35) zusammengefaßt und bieten Vergleichsmöglichkeiten für die entsprechenden Ergebnisse dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.3.). Auf die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Versuchsmethoden, mit deren Hilfe diese Resultate erzielt wurden, wird im Rahmen der Diskussion eingegangen (siehe Abschnitt 5.5.).

Mit dem einfachsten aller Potenzansätze, d.h. nur lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 und H_2O bzw. der Gesamtmenge aller Kohlenwasserstoffe) vom H_2-Partialdruck, waren Dry et al. [42]

in der Lage, die kinetischen Ergebnisse ihrer in einem Differentialreaktor durchgeführten Syntheseversuche gut zu beschreiben. Aufgrund der niedrigen CO-Umsätze (ca. 1%) konnte eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die gebildeten Produkte, vor allem durch das Wasser, vernachlässigt werden.

$$r_{Produkte} = k \cdot p_{H_2}$$

Diese Autoren benutzten für ihre kinetischen Untersuchungen einen mit H_2 bei 380°C reduzierten Eisen-Kontakt (Fe_3O_4 / K_2O / Al_2O_3 / SiO_2). Die H_2/CO-Verhältnisse lagen zwischen 1 und 7 und der Betriebsdruck zwischen 10 und 20 bar. Zur Erklärung der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Höhe des CO-Partialdrucks nehmen Dry et al. an, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen CO wesentlich stärker adsorbiert wird als H_2 und somit die Katalysatoroberfläche immer mit CO "gesättigt" ist.

Der von Zein El Deen et al. [16] für die Beschreibung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit benutzte Potenzansatz enthält dagegen als zusätzlichen Parameter den Partialdruck des Kohlenmonoxids.

$$r_i = k_i \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{m_i}, \quad i = \text{Komponente (CO oder einer der gebildeten Kohlenwasserstoffe)}$$

Unter der Voraussetzung einer ebenfalls linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom H_2-Partialdruck ergaben sich bei den kinetischen Messungen je nach Bezugskomponente und Katalysatorvorbehandlung (siehe weiter unten) für den Exponenten von p_{CO} (m_i) Werte zwischen -0,46 und +0,54 (z.B. i = CO : m = -0,22 ($T_{Red.}$ = 300°C) bzw. +0,04 ($T_{Red.}$ = 500°C)), d.h. unter den gegebenen Bedingungen (CO-Umsatz = 10 - 65%) spielt die Höhe des CO-Partialdrucks keine unwesentliche Rolle. Die CO-Exponenten wurden durch

Variation des Drucks des Synthesegases (CO/H_2 = 1 : 1) zwischen 5 und 20 bar bestimmt, während die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch Veränderung derselben im Bereich von 230 bis 340°C ermittelt wurde. Zwischen 10 und 65% hatte die Höhe des CO-Umsatzes keinen Einfluß auf die Selektivität des eingesetzten Fe/Mn-Oxid-Katalysators, der auch Gegenstand der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit war. Wie bereits in Abschnitt 1.1. erwähnt, zeigte eine unterschiedlich hohe Reduktionstemperatur (300 und 500°C) deutliche Auswirkungen auf die Aktivität dieses Kontaktes bzw. die kinetischen Parameter; so war die bei 300°C in H_2 reduzierte Katalysatorprobe die aktivere der beiden und die Aktivierungsenergien ($E_{a(i)}$) waren in diesem Fall kleiner (z.B. i = CO : E_a = 105 ($T_{Red.}$ = 300°C) bzw. 121 kJ/mol ($T_{Red.}$ = 500°C)).

Mit dem gleichen Fe/Mn-Oxid-Katalysator führte auch Gantz [43] im Rahmen seiner Dissertation kinetische Messungen durch. Die Syntheseversuche bei Gesamtdrucken bis zu 20 bar und Temperaturen zwischen 255 und 333°C im Berty-Reaktor (gradientenfreier Kreislaufreaktor) zeigten, daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (der einzelnen Produkte) auch bei höheren Umsätzen als bei denen, die von Dry et al. erzielt wurden, keine Produkthemmung aufwiesen und folglich nur von den Partialdrucken des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids abhingen. Gantz konnte seine Versuchsergebnisse gut mit dem nachfolgenden Potenzansatz beschreiben:

$$r_i = k_i \cdot p_{H_2}^{n_i} \cdot p_{CO}^{m_i} \quad , \quad i = \text{Komponente (einer der gebildeten Kohlenwasserstoffe)}$$

Er setzte n_i nicht wie die beiden vorigen Forschergruppen gleich eins, sondern mit Hilfe nichtlinearer Regression der Meßdaten ergaben sich für Paraffine H_2-Exponenten von ca. 1,1 und für Olefine solche von ca. 0,6. Sowohl für die ungesättigten als auch für die gesättigten C_2- und C_3-Kohlen-

wasserstoffe wurden CO-Exponenten um -0,1 bestimmt, für Methan jedoch ein solcher von -0,33.

Der ebengenannte Potenzansatz wurde außer von Gantz auch von Bub et al. [44] für die kinetische Beschreibung der CO-Hydrierung in Form der einzelnen Produktbildungsgeschwindigkeiten benutzt. Die von ihnen in diesem Zusammenhang ermittelten jeweiligen Exponenten (n_i und m_i) der Partialdrucke der beiden Reaktanden stimmen nicht mit den entsprechenden Werten von Gantz überein (siehe Tabelle 2). Diese Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß ein unterschiedlich zusammengesetzter Fe/Mn-Oxid-Kontakt eingesetzt wurde. Gegenüber der alleinigen Kenntnis der kinetischen Parameter der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit hat das Bekanntsein der Gleichungen für die verschiedenen Bildungsgeschwindigkeiten den Vorteil, daß es auf dieser Grundlage, wie von Bub et al. durch den gegenseitigen Vergleich von experimentellen und simulierten Ergebnissen gezeigt wurde, möglich ist, die Produktverteilung bei der FT-Synthese in einem Festbettreaktor (Pilotmaßstab) unter vorgegebenen experimentellen Bedingungen und bei Einsatz des gleichen Katalysators relativ gut vorauszuberechnen.

In einem Mikroreaktor bei 1 bar, Temperaturen zwischen 240 und 280°C und einem CO-Umsatz ≤ 5% studierte Vannice [12] die Kinetik der Methanisierung an Metallen der Gruppe VIII auf Al_2O_3 als Träger. Unabhängig von der Art des Metalls konnte er die jeweilige Bildungsgeschwindigkeit von Methan durch einen einzigen Potenzansatz beschreiben, der die gleiche Form wie der vorige aufweist.

$$r_{CH_4} = k_i \cdot p_{H_2}^{X_i} \cdot p_{CO}^{Y_i} \quad , \quad i = \text{Art des Metalls}$$

Neben der Geschwindigkeitskonstanten (k_i) waren die Exponenten (X_i und Y_i) individuell von Metall zu Metall verschieden groß (z.B. für i = Fe : X_i = 1,14 ± 0,1 und Y_i = -0,05 ± 0,07; für i = Co : X_i = 1,22 ± 0,18 und

Y_i = -0,48 ± 0,28). Die von Vannice bzw. von Gantz [43] im Falle von Fe ermittelten H_2-Exponenten für die Gleichung der Bildungsgeschwindigkeit von Methan stimmen innerhalb der angegebenen relativ weiten Fehlergrenzen (Standardabweichungen) überein; für die CO-Exponenten trifft dies allerdings nicht zu (siehe Tabelle 2). Bezüglich der Abhängigkeit der Methanisierungsgeschwindigkeit vom CO-Partialdruck kommen die Ergebnisse von Dry [42] denen von Vannice wesentlich näher. Letzterer korrelierte die von ihm bestimmten spezifischen Aktivitäten (turnover numbers bzw. Umsetzungsgeschwindigkeiten pro durch CO-Chemisorption ermitteltes aktives Zentrum) mit den verschieden großen Wärmen für die Adsorption von CO bzw. H_2 an den einzelnen Metallen. In diesem Zusammenhang wurde von Vannice ein ausgeprägter kinetischer Kompensationseffekt, d.h. eine gleichsinnige Änderung von k_o und E_a beobachtet, der seiner Meinung nach darauf zurückzuführen ist, daß diese beiden kinetischen Parameter als gemeinsamen Faktor die betreffenden Adsorptionswärmen der Reaktanden (CO, H_2) enthalten.

Den Einfluß der Synthesebedingungen auf die Aktivität und Selektivität eines Co/Cu/Al_2O_3-Fällungskatalysators hinsichtlich der Hydrierung von CO untersuchten Yang et al. [45] in einem Festbettreaktor. Die Autoren führen ihre Syntheseversuche bei einem Gesamtdruck im Bereich von 2 bis 53 bar und Temperaturen zwischen 225 und 275°C durch. Auch Yang et al. konnten ihre Meßdaten (CO-Umsatz) durch einen Potenzansatz der obigen Form wiedergeben (siehe Tabelle 2). Der Wert des Exponenten von p_{H_2} lag nahe bei eins und der des Exponenten von p_{CO} bei ca. -0,5.

Faßt man die vorstehend erläuterten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze und Werte für die einzelnen kinetischen Parameter zusammen, so kommt man als erstes zu dem Schluß, daß für eine formale Beschreibung der Kinetik der CO-Hydrierung unabhängig von der Art des benutzten Katalysators oder der Bezugskomponenten der Reaktionsgeschwindigkeit ein Potenzansatz geeignet ist, der die temperaturabhängige Geschwin-

digkeitskonstante (k) und als Konzentrationsterm nur die Partialdrucke der Reaktanden, CO und H_2, enthält, da eine Produkthemmung aufgrund entsprechender Literaturergebnisse bei CO-Umsätzen bis zu 65% (siehe oben) praktisch ausgeschlossen werden kann.

Was nun die genaue Abhängigkeit der Geschwindigkeit der CO-Hydrierung von den Partialdrucken der Reaktanden anbetrifft, so wird bei der nachfolgenden zusammenfassenden Darstellung derselben zwischen der CO-Verbrauchs- und der Bildungsgeschwindigkeit von Methan unterschieden. Bezüglich der ersteren Reaktionsgeschwindigkeitsart und im Falle von eisen- bzw. kobalthaltigen Katalysatoren wird der Exponent des H_2-Partialdrucks in der vorstehend dargestellten Literatur übereinstimmend mit eins angegeben. Abgesehen von einer Ausnahme (Versuchsergebnisse von Bub et al. [44]) gilt ähnliches auch für die Abhängigkeit der häufiger untersuchten Methanisierungsgeschwindigkeit vom H_2-Partialdruck, wenn man die große Ungenauigkeit (bis zu 15%) der einzelnen Exponentenwerte berücksichtigt. Für die Reaktionsordnung von CO dagegen werden in der gleichen Literatur recht unterschiedliche Werte angegeben, die bezüglich der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit je nach Katalysatorart (Fe, Co) und -vorbehandlung ($T_{Red.}$ = 300 bzw. 500°C) von +0,04 bis -0,5 reichen (siehe Tabelle 2), d.h. eine Erhöhung des CO-Partialdrucks wirkt sich, wenn überhaupt, nur hemmend auf die CO-Hydrierung aus. Bei den CO-Exponenten der Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung von Methan zeigt sich ein ähnliches Bild (siehe Tabelle 2).

Aufgrund der vorstehend dargelegten Sachverhalte wurde bei den kinetischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit der folgende Potenzansatz benutzt (siehe Abschnitt 2.4.):

$$r_{CO} = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{m}$$

Die Gründe für die Wahl von CO als Bezugskomponente der Reaktionsgeschwindigkeit (Bruttoreaktionsgeschwindigkeit)

wurden bereits genannt.

Die in den oben referierten Veröffentlichungen enthaltenen Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit liegen in der Regel bei oder etwas über 100 kJ/mol, während die der Methanisierungsgeschwindigkeit deutlich kleiner sind (60 und 90 kJ/mol).

2. Differentialthermoanalytische Meßmethodik zur Ermittlung der Onset-Temperaturen und Enthalpien von Feststoffreaktionen sowie reaktionskinetischer Daten

Wie bereits in der Problemstellung (siehe Abschnitt 1.1.) gesagt, wurde der weitaus überwiegende Teil der Messungen der vorliegenden Arbeit in einer DTA- bzw. DSC-Apparatur durchgeführt. Die Darstellung der dazugehörigen Meßmethodik ist Inhalt dieses Abschnittes. Ausgehend von der Erläuterung der Grundlagen der differentialthermoanalytischen Verfahren wird zunächst der prinzipielle Aufbau und die Wirkungsweise des DSC-Gerätes beschrieben, mit dem im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde. Anschließend wird darauf eingegangen, wie zum einen die Onset-Temperaturen und Enthalpien von Feststoffreaktionen ermittelt wurden, die in den untersuchten Substanzen (Feststoffe, deren Mischungen und Katalysatoren) beim temperaturprogrammierten Aufheizen abliefen, und wie zum anderen mittels DSC bzw. durch Variation des Versuchsdrucks hinsichtlich der CO-Hydrierung auch die Aktivität dieser Substanzen und damit verbunden die kinetischen Parameter eines für diese Reaktion geeigneten Potenzansatzes (siehe Abschnitt 1.2.3.) bestimmt wurden.

Tabelle 2: Kinetische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die Hydrierung von CO

Katalysator [Literatur]	$T_{Red.}$ [1] [°C]	Geschwindigkeitsansatz	U_{CO} [2] [%]	H_2/CO	Druck [bar]	Temp. [°C]	E_a [3] [kJ/mol]	Reaktor
Fe/K_2O [42]	380	$r_{Prod.} = k \cdot p_{H_2}$	≈ 1	1,9	10 - 20	225 - 265	70	Differential-reaktor
Fe/Mn [16]	300 500	$r_{CO} = k \cdot p_{H_2} \, p_{CO}^{m}$ m = -0,22 m = 0,04	15 25	1	10 [4]	233 - 271 309 - 335	105 ± 5 121 ± 6	gradientenfreier Laborreaktor (Berty)
Fe/Mn [43]	300	$r_i = k_i \, p_{H_2}^{n_i} \cdot p_{CO}^{m_i}$ $i = CH_4$: n = 1,03 ± 0,04 m = -0,33 ± 0,04	31	3,1	8,5 [5]	255 + 270	104 [6]	gradientenfreier Laborreaktor (Berty)
15% Fe/Al_2O_3 2% Co/Al_2O_3 [12]	450	$r_{CH_4} = k \cdot p_{H_2}^{1,14} \cdot p_{CO}^{-0,05}$ $r_{CH_4} = k \cdot p_{H_2}^{1,22} \cdot p_{CO}^{-0,48}$	≤ 5	3	1	240 - 280	89 ± 4 (108 ± 7) [6] 113 ± 18 (112 ± 26) [6]	mikrokatalyt. Reaktor
$Co/Cu/Al_2O_3$ [45]	510	$r_{CO} = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-0,5}$	10	1 - 3	1,7 - 53	225 - 275	100 ± 8 [7]	Festbett
Fe/Mn [44]	300	$r_{CH_4} = k \cdot p_{H_2}^{0,38} \cdot p_{CO}^{-0,57}$	17,5	1	5 - 20	250 - 290	60 ± 8	gradientenfreier Laborreaktor (Berty)

1) Höchste Temperatur bei der Reduktion in H_2 2) Mittlerer Umsatz an CO im untersuchten Temperaturbereich
3) Scheinbare Aktivierungsenergie 4) Argonanteil von ca. 20 Vol.% 5) Argonanteil von ca. 31 Vol.%
6) Aktivierungsenergie der Verbrauchsgeschwindigkeit von CO 7) Dieser Wert wurde an einer anderen Katalysatorcharge bestimmt

2.1. Grundlagen

Die ersten Veröffentlichungen über die Differentialthermoanalyse (DTA) vor fast 100 Jahren stammen von Le Chatelier [46,47] . Mit Hilfe dieser Meßmethode kann man den Wärmeumsatz bei physikalischen oder chemischen Umwandlungen wie folgt feststellen:
Es werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen die zu untersuchende Probe und eine Inertsubstanz (z.B. α-Al_2O_3), die keine thermischen Umwandlungen im untersuchten Temperaturbereich erleidet, in einem Ofen erhitzt. Der zeitliche Temperaturanstieg im Ofen erfolgt dabei möglichst linear. Innerhalb oder außerhalb der Probe- und Inertsubstanz befinden sich je ein Thermoelement. Diese Fühler sind so gegeneinander geschaltet, daß die Differenz ihrer Spannungen und damit der Temperaturunterschied, ΔT, zwischen Probe- und Inertsubstanz gemessen wird. Da dieses Signal oft sehr klein ausfällt, ist in neueren Geräten ein Verstärker eingebaut. Das Thermoelement der Probe dient oft auch gleichzeitig zur Messung ihrer Absoluttemperatur. Eine moderne, für die Messungen dieser Arbeit benutzte DTA-Zelle, ist in Abbildung 1 (S. 41) dargestellt.

Solange in der Probe keine wärmeverbrauchende oder -erzeugende Reaktion abläuft, haben Probe- und Inertsubstanz bei gleicher Wärmekapazität und symmetrischer Anordnung im Ofen die gleiche Temperatur. Wenn in oder an der Probe eine endotherme Reaktion erfolgt, bleibt die Temperatur derselben zeitlich hinter der der Inertsubstanz zurück, so daß eine Temperaturdifferenz als Funktion der Zeit oder der Probentemperatur auftritt. Eine exotherme Reaktion hat den gleichen Effekt, nur das Vorzeichen ist anders. Per Definition weisen exotherme Peaks in einem Thermogramm (Aufzeichnung der Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Inertsubstanz als Funktion der Temperatur der Probe bzw. der Zeit) nach oben (+) und endotherme nach unten (-).

Die durch die Meßkurve und die extrapolierte Basislinie (ΔT = Grundwert) eingegrenzte Fläche eines DTA-Peaks stellt direkt und auch nach entsprechender Umrechnung kein genaues Maß für die bei einem physikalischen oder chemischen Vorgang umgesetzte Wärmemenge dar (vgl. Abschnitt 2.3.), da die jeweilige Größe der registrierten Temperaturdifferenz nicht nur durch die ablaufende Umwandlung, sondern auch durch den Verlauf des Wärmetransports von bzw. zur Probe bestimmt wird. Dieser Transport wiederum unterliegt dem Einfluß zahlreicher apparativer und experimenteller Gegebenheiten, wie z.B. der Wärmeleitfähigkeit bzw. -kapazität der Probe und ihres Tiegels, der Position der Thermoelemente, usw. Zwar kann durch Eichung der Fläche mit einer Substanz, deren Umwandlungsenthalpie bekannt und gut reproduzierbar ist, ein großer Teil der meßtechnischen Einflüsse auf das Versuchsergebnis kompensiert werden, doch steigen mit wachsenden Anforderungen an die Genauigkeit eines Resultates auch diejenigen an die Eichsubstanz (gleiche Umwandlungstemperatur und -enthalpie wie die der zu untersuchenden Probe, sowie auch Übereinstimmung bezüglich Wärmeleitfähigkeit und -kapazität), so daß der in dieser Hinsicht zu betreibende experimentelle Aufwand ein vertretbares Ausmaß überschreitet. Aus diesem Grunde sind aus der DTA mehrere Methoden entwickelt worden, die direkt kalorimetrische Daten wie Reaktionsenthalpien oder spezifische Wärmen liefern.

Bei allen diesen Verfahren werden wie bei der DTA gemeinsam in gleicher Anordnung je eine Probe- und Inertsubstanz linear erhitzt. Im Gegensatz zur DTA enthalten jedoch die Anordnungen zur Differentialkalorimetrie noch unabhängige Zusatzheizungen für Probe- und Inertsubstanz. Wenn infolge einer physikalischen Umwandlung oder chemischen Reaktion eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Substanzen auftritt, wird einer Zusatzheizung soviel elektrische Energie zugeführt, daß die Temperaturdifferenz durch die Joulesche Wärme gerade kompensiert wird. Diese elektrische Energie für die Zusatzheizung, d.h. die Differenz der Energien, die

Probe- und Inertsubstanz zugeführt werden, wird gemessen und entspricht der Reaktions- bzw. Umwandlungsenthalpie [48,49].

Etwas modifiziert wurde dieses Meßprinzip bei einem von der Perkin-Elmer Corp. gebauten und von Watson et al. [50] beschriebenen registrierenden Differentialkalorimeter (Differential Scanning Calorimeter, DSC). Dieses Gerät arbeitet ohne Verwendung von Inertsubstanz; als Referenz dient ein leeres Näpfchen. Probe und Referenz, die thermisch voneinander isoliert sind, werden direkt geheizt; es sind also nur noch die "Zusatzheizungen" vorhanden, d.h. der gemeinsame Ofen entfällt. Die registrierte Kurve (Ordinate in mJ/sec und Abszisse in ^{o}C oder min) gibt den Verlauf der spezifischen Wärme der untersuchten Substanz mit steigender Temperatur wieder. Die Umwandlungsenthalpien werden direkt aus der Fläche unter den Peaks bestimmt. Die entscheidenden Vorteile der DSC liegen in der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Heizgeschwindigkeit, der Probengeometrie und der oft unbekannten thermischen Leitfähigkeit und Wärmekapazität der untersuchten Substanzen.

Mit der Bezeichnung DSC wurden nicht ganz korrekterweise [41,51] auch Apparaturen versehen, die eher den Namen QDTA (quantitative Differentialthermoanalyse) verdient hätten, da sie zwar qualitativ gleichwertige Ergebnisse liefern, aber nach einem modifizierten DTA-Verfahren arbeiten. Voraussetzung für quantitative Ergebnisse aus DTA-Messungen ist eine geeignete Apparatur, deren Aufbau es gestattet, den Wärmetransport in der Meßzelle genau zu erfassen. Letzteres ist nur möglich, wenn die Eigenschaften der Probe, d.h. ihre Menge, Korngröße, Packungsdichte, Wärmeleitfähigkeit und -kapazität, auf den Wärmetransport keinen Einfluß haben. Es ist daher notwendig, die beiden Funktionen der Probesubstanz, nämlich Wärmeerzeugung bzw. -verbrauch und Wärmeleitung zur Meßstelle, zu trennen.

Aufgrund theoretischer Berechnungen schlug Boersma [52] dazu erstmalig eine neuartige Probenhalterung vor, in der nicht die Temperaturdifferenz der Mittelpunkte von Probe- und Inertsubstanz, sondern die Differenz der Temperaturen der beiden metallischen Probenbehälter gemessen wird. Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials (Ni) kann angenommen werden, daß jeder Behälter eine einheitliche Temperatur besitzt. Die Temperatur der Substanz aber unterscheidet sich dabei etwas von der des Tiegels und ist wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Probe nicht ganz einheitlich. Auch bei dieser Anordnung spielen die Eigenschaften der Probe, wie Wärmekapazität, -leitfähigkeit und Schüttdichte, keine große Rolle.

Fast die gesamte Wärmemenge, die der Probe- bzw. Inertsubstanz beim Aufheizen zugeführt wird, fließt über die Probenbehälter und die darunter liegende keramische Platte. Findet in der Probesubstanz eine endo- oder exotherme Reaktion statt, so ist die auftretende Temperaturdifferenz proportional dem zusätzlichen Wärmefluß ($\Delta\dot{q}$), der notwendig ist, um diesen Unterschied auszugleichen:

$$\Delta\dot{q} = E \cdot \Delta T$$

Der Proportionalitäts- bzw. Eichfaktor (E) enthält dabei den Wärmetransport durch Konvektion bzw. Strahlung und die thermischen Eigenschaften der Versuchsapparatur. Dieser Faktor ist somit abhängig von der Temperatur und der Versuchsatmosphäre. Die insgesamt im Zeitraum von t_1 bis t_2 (Beginn bis Ende des zusätzlichen Wärmestroms) zu- oder abgeführte Zusatzwärmemenge ist identisch mit der Reaktionswärme ΔH:

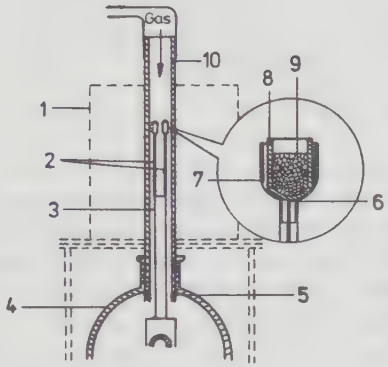
$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta\dot{q}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} E \cdot \Delta T\, dt = \Delta H$$

Das endgültige Meßergebnis hier ist also effektiv das gleiche, wie das mit einem DSC-Gerät gewonnene.

2.2. Aufbau und Wirkungsweise der verwendeten "DSC"-Zelle

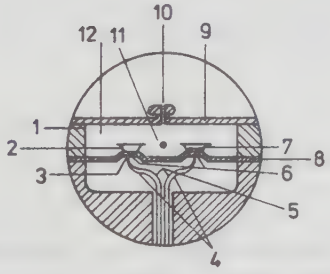
Eine technisch ausgereiftere Meßanordnung, ein Produkt der Firma Du Pont, wird von Baxter [53] ausführlich beschrieben. Mit diesem Gerät wurden auch die vorliegenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Ein Querschnitt durch die verwendete "DSC"-Zelle ist in Abbildung 2 zu sehen. Ihr Herzstück ist die "thermoelektrische Scheibe" aus Konstanten. Über sie erfolgt der überwiegende Teil des Wärmetransports (je nach Art der Zellatmosphäre bis zu 90%) zwischen dem temperaturprogrammiert aufgeheizten Heizblock aus Silber (hohe Wärmeleitfähigkeit) und den Pfännchen. Außerdem stellt diese Scheibe den einen gemeinsamen Ast der Thermoelemente dar, die die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz messen. Auf den symmetrisch angeordneten Erhebungen der Konstantanplatte stehen das Probe- bzw. Referenzpfännchen. An der Unterseite jeder Plattform befindet sich eine Scheibe aus Chromel (+ Draht), die das Paar Chromel/Konstantan vervollständigt. Die auftretende Thermospannung zwischen den beiden Elementen wird verstärkt und durch verschiedene Schaltungen verändert, so daß die Ausgangsspannung proportional dem differentiellen Wärmefluß ($\Delta\dot{q}$) zur oder von der Probe im Vergleich zur Referenz ist.

Zur Bestimmung der Probentemperatur ist an der Unterseite des Chromelplättchens noch ein Alumeldraht mit dem Chromeldraht zusammengelötet. Der Alumeldraht auf der Referenzseite ist dort nur aus Balancegründen angebracht. Reaktives oder inertes Gas kann durch die Öffnung im Silberdeckel in die kleine Probenkammer (V = 2ml) einströmen und sie durch ein Loch in der Seitenwand wieder verlassen. Proportional zur Wärmeleitfähigkeit des benutzten Gases steigt der Anteil des Wärmeflusses durch die Atmosphäre und somit auch der Eichfaktor (E), d.h. die Empfindlichkeit der Meßzelle wird geringer. Außerdem erschwert eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Versuchsatmosphäre aus bisher unerklärlichen Gründen die Stabilisierung der Heizgeschwindigkeit.



1: Ofen ($T_{max.}$ =1200°C)
2: Pt/Pt 13%Rh-Thermo-element mit keramischem Schutzrohr
3: Keramischer Stab mit Führungen für die beiden Thermoelemente
4: Glasglocke
5: Schliffverbindung
6: Thermoelementspitze
7: Platintiegel
8: Einsatz (Pt oder Al_2O_3)
9: Probe oder Referenzsubstanz
10: Ofenrohr aus Al_2O_3

Abbildung 1: DTA-Zelle (Du Pont) [59]



1: Heizblock aus Silber
2: Vergleichspfännchen
3: Thermoelementverbindung
4: Chromeldraht
5: Alumeldraht
6: Chromelplättchen
7: Probenpfännchen
8: Thermoelektrische Scheibe aus Konstantan
9: Silberdeckel
10: Gaseinlaß
11: Gasauslaß
12: Probenkammer

Abbildung 2: Querschnitt durch die DSC-Zelle von Du Pont [53]

Baxter [53] zeigt ebenso wie Boersma [52], daß die Differenz der jeweiligen Wärmeflüsse zur oder von der Probe bzw. Referenz, $\Delta\dot{q}$, proportional dem Temperaturunterschied zwischen den beiden Pfännchen ist (R_D = thermischer Widerstand zwischen Pfännchen und Block; die Ableitung der nachfolgenden Beziehung ist in Abschnitt 6.3. enthalten):

$$\Delta\dot{q} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

Die in diesem Zusammenhang von Baxter mit Hilfe von Wärmebilanzen für die Probe- bzw. Referenzseite und dem Ohmschen Gesetz für Wärmewiderstände entwickelte mathematische Beschreibung des Antwortverhaltens des Kalorimeters befindet sich in ausführlicher Form im Anhang (siehe Abschnitt 6.3.).

Um den Temperaturgradienten in der Probe klein zu halten und die Auflösung der Peaks zu verbessern, ist es ratsam, nur geringe Substanzmengen einzusetzen. Auf eine Referenzsubstanz kann dann in den meisten Fällen verzichtet werden. Die maximal erreichbare kalorimetrische Genauigkeit liegt unter der Voraussetzung optimaler Empfindlichkeitseinstellung des Gerätes und optimaler Probeneinwaage bei ± 1% (metallische Proben).

2.3. Ermittlung der Onset-Temperaturen und Enthalpien von Feststoffreaktionen

Für die Festlegung der temperaturmäßigen Lage eines durch einen physikalischen oder chemischen Vorgang in oder an einer Probe beim temperaturprogrammierten Aufheizen hervorgerufenen Peaks in einem Thermogramm, d.h. für die Ermittlung einer Umwandlungstemperatur, bieten sich im wesentlichen zwei Möglichkeiten. Dies ist zum einen die Peaktemperatur und zum anderen die Onset-Temperatur. Unter dem Gesichtspunkt einer möglichst weitgehenden Unabhängigkeit von den Versuchsbedingungen ist die Onset-Temperatur die geeignetere der beiden [54], denn die Temperatur, bei der ein Peak sein Maximum

oder Minimum erreicht, (Peaktemperatur) hängt eindeutig von der Größe der Probeneinwaage und von der Heizgeschwindigkeit ab [55](vgl. Abbildung 20, S.235). Die Bestimmung der im obigen Sinne relativ unabhängigen Onset-Temperatur kann auf folgende Weisen geschehen. Dies ist zunächst die temperaturmäßige Ermittlung des "Abknickpunktes" eines Peaks, d.h. der ersten sichtbaren Abweichung der Meßkurve von der extrapolierten Basislinie. Die Festlegung dieses Punktes unterliegt jedoch subjektiven Einflüssen, wird durch eine wellige Basislinie weiter erschwert und ist folglich recht ungenau. Das nachfolgend beschriebene zweite Verfahren liefert dagegen wesentlich bessere, weil genauere, Resultate und wird, wie in anderen Arbeiten [27,54] , so auch in dieser ausschließlich benutzt. Man ermittelt dabei die Temperatur des Punktes, in dem sich die extrapolierte Basislinie und die erste Wendetangente eines Peaks schneiden. Diese Methode ist nahezu frei von individuellen Interpretationen und der durch eine geringe Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit bedingte systematische Fehler dieser Onset-Temperatur (vgl. Abschnitt 4.1.) kann durch möglichst langsames Erhitzen von Probe und Referenz klein gehalten werden.

Eine gute Genauigkeit der Temperaturskala wird durch Eichung erreicht und gegebenenfalls durch Einstellung der elektronischen Vergleichsstelle optimiert. Die maximale absolute Abweichung liegt bei der DSC-Zelle in der Regel bei ± 1°C. Als Eichsubstanz wird standardmäßig Indium (Schmelzpunkt: 156,6°C) benutzt, da die damit erzielten Werte sehr gut reproduzierbar sind. Neben der Überprüfung der Temperaturachse dient Indium noch einem zweiten wichtigen Zweck, der Eichung der DSC-Peakfläche (A), d.h. der Wärmeflußskala (Δq_s). Die in der Literatur angegebenen Werte für die Schmelzwärme von Indium weichen im Gegensatz zu denen von anderen Metallen (z.B. Zink) nur wenig voneinander ab, was sie daher als relativ zuverlässig erscheinen läßt. Für die Berechnung des dimensionslosen Eichfaktors (E) der DSC-Zelle wird der von Richardson und Savill [56] vorgeschlagene Wert von ΔH_{In} = 29,2 mJ/mg benutzt.

$$E = \frac{\Delta H_{In} \cdot m}{A \cdot B \cdot \Delta q_S \cdot 60} \qquad (1)$$

m = Einwaage in mg; B = Einheit der Zeitachse, min/cm; Δq_S = Einheit der Wärmeflußachse, (mJ/sec)/cm

Der Wert für E ist, wie bereits erwähnt, abhängig von der Zellatmosphäre; für N_2 , Ar , CO und Luft liegt er nahe bei eins, für H_2 und He bei ca. 1,8.
Die durch elektronische Linearisierung fast ausgeglichene und daher nur geringe Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors wurde mit einer Saphirscheibe ermittelt, denn die Werte der Wärmekapazität (c_p) von α-Al_2O_3 sind über einen weiten Temperaturbereich hinreichend genau in der Literatur [57,58] bestimmt worden.

$$E = \frac{c_p \cdot Hr \cdot m}{60 \cdot \Delta q_S \cdot \Delta Y} \qquad (2)$$

Hr = Heizgeschwindigkeit in ^{o}C/min; ΔY = Abstand zwischen Basislinie und Meßkurve in cm

Die praktische Durchführung umfaßt zwei Schritte. Zunächst werden die leeren Pfännchen bis zur gewünschten Temperatur linear aufgeheizt, um die Basis- oder Referenzlinie zu erhalten. Dann wird unter gleichen Bedingungen eine zweite Messung mit der Saphirscheibe im Probepfännchen gemacht. Das "Nachhinken" der Probentemperatur beim zweiten Schritt, d.h. der jeweilige Abstand zwischen den beiden Kurven (ΔY), ist, wie aus Gleichung (2) ersichtlich, proportional der Wärmekapazität (Probe) und der Heizgeschwindigkeit. Da die letztere Größe Schwankungen aufweist, und zwar besonders in Wasserstoff, weicht ihr wahrer Wert auf dem eingestellten ab und muß daher für jeden gewünschten Punkt zeichnerisch aus der parallelen Aufzeichnung der Probentemperatur (gegen die Zeit) entnommen werden. Im Temperaturbereich von 157 bis 417^{o}C beträgt die Zunahme von E rund 3%. Die bei 157^{o}C nach Gleichung (1) bzw. (2) erhaltenen Eichfaktoren stimmen im

Bereich ihrer Fehlergrenzen von ± 1% überein. Daher wurde in der Regel jede Zelle, die nur eine begrenzte Lebensdauer hat, in den relevanten Gasen bzw. deren Mischungen nur einmal mit dem Saphir geeicht. Die regelmäßige Kontrolle von E, d.h. der Stabilität des Antwortverhaltens der Zelle, geschah dann nur noch mittels der weniger aufwendigen Messung mit der Indiumprobe. Eine Druckabhängigkeit von E konnte bis 20 bar innerhalb der Fehlergrenze von ± 1% nicht beobachtet werden, denn die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist nämlich in diesem Bereich in erster Näherung keine Funktion des Druckes.

Bei der wenig benutzten DTA-Zelle (siehe Abbildung 1, S. 41) wurde nur die Temperaturachse der Thermogramme mit den Schmelzpunkten von Indium und Zink geeicht bzw. eingestellt. Quantitative Messungen mit einer Fehlergrenze von ± 5% sollen im Prinzip [59] möglich sein (vgl. Abschnitt 2.1.), doch erfordert eine für diesen Zweck brauchbare Basislinie eine exakte Einstellung des Ofens, die sehr zeitraubend ist, und außerdem erwies sich der Temperaturbereich der DSC-Zelle (T_{max} = 650°C) für die meisten Versuche als ausreichend.

Registriert man den differentiellen Wärmefluß in Abhängigkeit von der Zeit, so stellt die DSC-Peakfläche (A), wie bereits oben schon erwähnt, ein Maß für die Wärmetönung einer Reaktion in oder an der Probe dar. Für die Berechnung einer Reaktionsenthalpie braucht man Gleichung (1) nur passend umzustellen. Die Größe der Peakfläche wird dabei mit einem Planimeter der Firma Ott ermittelt. Verändert sich die Wärmekapazität der Probe während der Reaktion nicht (z.B. beim Schmelzen von Metallen), so ist die Festlegung der Grundlinie relativ einfach, d.h. man extrapoliert die Basislinie vom Anfang bis zum Ende des Peaks. Wird die Wärmekapazität der Probe dagegen größer oder kleiner, so ist der genaue Verlauf dieser Linie unter bzw. über dem Peak nur mit großem Aufwand zu ermitteln. Man benutzt daher Näherungsverfahren [60]. Eine Möglichkeit besteht darin, bis zum Peakmaximum oder Minimum die alte Basislinie bzw. die neue Basislinie zu extrapolieren. Bei dieser Arbeit reichte das erste Verfahren zur Begrenzung

der Peakflächen aus.

Durch Vergleich der experimentell ermittelten Reaktionsenthalpie mit einem zuverlässigen Literaturwert kann schließlich noch festgestellt werden, ob eine Reaktion vollständig abgelaufen ist oder nicht (kalorimetrischer Umwandlungsgrad).

2.4. Bestimmung der kinetischen Daten einer (katalytischen) Reaktion mittels DSC

Für die Beurteilung der Aktivität von verschiedenen Katalysatoren gibt es im wesentlichen drei allgemeine Kriterien, die mittels DSC erfaßt werden können. Das erste ist die Anspring- oder Starttemperatur der katalytischen Reaktion [61], und zwar unter der auch für die beiden anderen Kriterien geltenden Voraussetzung, daß die entsprechende Reaktionsenthalpie im Vergleich zur Empfindlichkeit des benutzten DSC-Geräts ausreichend groß ist. Die Ermittlung der vorstehend genannten Temperatur für verschiedene Katalysatoren unter gleichen Bedingungen ergibt aber nur ein ungefähres Bild. Da die meisten Reaktionen, wie im Falle dieser Arbeit die CO-Hydrierung, langsam und nicht abrupt beginnen, ist die Feststellung der ersten deutlich erkennbaren Abweichung der Meßkurve ($\Delta\dot{q}$) von der verlängerten Basislinie nämlich abhängig von der eingestellten Empfindlichkeit der Meßanordnung und von individuellen Interpretationen. Für orientierende Vergleichsmessungen an verschiedenen Katalysatoren bei jeweils gleicher Empfindlichkeit des Geräts stellt jedoch die Bestimmung der Start-Temperatur mittels DSC ($\pm 5^{\circ}C$) eine einfache, schnelle und aussagefähige Methode dar.

Für die genaue Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Aktivität eines Katalysators innerhalb einer Versuchsserie ist dieses erste Kriterium allerdings nicht gut geeignet. Exaktere Ergebnisse liefert in diesem Zusammenhang ein Verfahren, das von Johnson und Gallagher [62] für einen ähnlichen Zweck benutzt wurde. Bei diesem 2. Kriterium bestimmt man in jedem

TPA-Versuch die Temperatur, bei der die aufgrund der Reaktion zumeist ansteigende Meßkurve eine gut meßbare, fest vorgegebene Abweichung von der extrapolierten Basislinie (Mindestabweichung, $(\frac{dq}{dt})_{min}$) erreicht bzw. überschreitet. Schwankt diese Temperatur für Versuche unter gleichen Bedingungen um nicht mehr als ± 2°C, so kann davon ausgegangen werden, daß die Aktivität der untersuchten Katalysatorprobe konstant ist.

Die Kenntnis der eigentlichen kinetischen Parameter der infrage kommenden Reaktion (3. Kriterium), d.h. hier die Hydrierung von CO, ermöglicht eine noch genauere und zudem bis zu gewissen sinnvollen Temperatur- und Druckgrenzen extrapolierbare Beschreibung des Aktivitätsverhaltens eines (FT-)Katalysators. Die Methodik der Ermittlung der kinetischen Parameter einer katalytischen Reaktion mittels DSC wird nun nachfolgend am Beispiel der CO-Hydrierung erläutert, die, wie bereits erwähnt, Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit ist. Wie schon mehrfach in Abschnitt 1.2.2. gesagt wurde, ist die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung (dq/dt), die auf eine exotherm ablaufende Reaktion zurückzuführen ist, der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. in diesem Fall der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (dn_{CO}/dt), proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die Reaktionsenthalpie pro umgesetztes Mol CO ($\Delta H_{m,CO}$).

$$r_{CO} = - \frac{dn_{CO}}{dt} = - \frac{1}{\Delta H_{m,CO}} \cdot \frac{dq}{dt} \qquad (3)$$

Zur Vereinfachung dieser Beziehung wird postuliert, daß $\Delta H_{m,CO}$ während eines TPA-Versuchs in etwa konstant bleibt. Diese Annahme wird gerechtfertigt zum einen durch die geringe Temperaturabhängigkeit, d.h. im relevanten Temperaturbereich von 227 - 427°C ändert sich $\Delta H_{m,CO}$ nur um ca. 4% [63] (Genauigkeit des benutzten Mittelwerts = ± 2%), und zum anderen durch die nicht allzu großen Veränderungen der Zusammensetzung des Produktspektrums mit steigender Temperatur [64]. Die Berechnung der jeweiligen von der Selektivität des untersuchten Katalysators abhängigen molaren Reaktionsenthalpie wird im An-

hang beschrieben (siehe Abschnitt 6.4.).

Wie bereits zuvor erwähnt, ist als Grundlage für die Untersuchung der formalen Kinetik (Bruttoreaktion) der CO-Hydrierung der folgende Potenzansatz geeignet (siehe Abschnitt 1.2.3.):

$$r_{CO} = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{m}$$

Durch Einsetzen dieses formalen Ansatzes in Beziehung (3) und durch explizite Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten (k) ergibt sich:

$$\frac{dq}{dt} = \Delta H_{m,CO} \cdot k_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{m} \qquad (4)$$

Um die entscheidende Temperaturabhängigkeit (E_a) der Wärmebildungsgeschwindigkeit (dq/dt) bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen zu können, muß der Konzentrationsterm der Gleichung (4) während des temperaturprogrammierten Aufheizens der Katalysatorprobe konstant gehalten werden. Letzteres ist möglich durch die Wahl eines ausreichend großen Durchsatzes an Synthesegas (H_2/CO/Ar), so daß im differentiellen Bereich ($U_{CO} < 1\%$) gemessen werden kann. Außerdem ist in diesem Zusammenhang darauf zu achten, daß beim Aufheizen nicht der Gesamtdruck bzw. die einzelnen Partialdrucke, sondern vielmehr die molaren Konzentrationen der Reaktanden (H_2, CO) konstant sind, denn bei festem (Zell-)Volumen und fester Molzahl (Konzentration) steigt der Druck von Gasen mit zunehmender Temperatur. Die Konstanthaltung der Konzentrationen der Reaktanden kann durch die größenmäßige Anpassung der ausströmenden an die einströmende Gasmenge (vgl. Abschnitt 3.1.1.) erreicht werden. Zur Ermittlung der kinetischen Daten trägt man ln (dq/dt) gegen 1/T auf (Arrhenius-Diagramm). Aus der Steigung der sich in den meisten Fällen dabei ergebenden Geraden kann E_a und aus dem dazugehörigen Achsenabschnitt $K(= \Delta H_{m,CO} \cdot k_o \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{m})$ berechnet werden. Die Bestimmung des praeexponentiellen Faktors (k_o) ist

aber erst möglich, wenn der Exponent (m) des CO-Partialdrucks bekannt ist.

Ein Wert für m ergibt sich bei der Überprüfung der Druck- oder besser Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Letzteres geschieht durch TPA-Versuche bei verschieden hohem Gesamtdruck und konstantem H_2/CO-Verhältnis. Für die Berechnung von m wird Gleichung (4) wie folgt umgeformt:

$$\ln \left(\frac{1}{p_{H_2}} \cdot \frac{dq}{dt}\right) = \ln \Delta H_{m,CO} + \ln k_o - \frac{E_a}{RT} + m \ln p_{CO} \qquad (5)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Parameter $\Delta H_{m,CO}$, k_o und E_a von jedem der der Ermittlung zugrundeliegenden TPA-Versuche etwa gleich groß sind, d.h. keine wesentliche Änderung der Produktverteilung ($\Delta H_{m,CO}$), der Katalysatoraktivität (k_o) und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (E_a), ergibt sich aus der Steigung der durch Auftragung von $\ln \left(\frac{1}{p_{H_2}} \cdot \frac{dq}{dt}\right)$ gegen $\ln p_{CO}$ gewonnenen Geraden (z.B. T = 250°C) ein Wert für den CO-Exponenten m. Sind die molare Reaktionsenthalpie und die Aktivierungsenergie bekannt, so läßt sich aus dem Achsenabschnitt dieser Geraden auch k_o berechnen. Der unter den obengenannten Voraussetzungen gewonnene Wert für m gilt für alle Temperaturen des Bereiches, in dem gemessen wurde. Allerdings trifft diese Aussage nicht zu, wenn sich aufgrund unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens des Katalysators k_o und vor allem E_a von Versuch zu Versuch ändern (siehe Abschnitt 4.3.), d.h. die Größe des CO-Exponenten ist dann scheinbar abhängig von der Temperatur und somit ohne praktische Bedeutung.

Die gebräuchlichste Bezugsgröße für eine Reaktionsgeschwindigkeit ist die Masse des eingesetzten Katalysators. Als alternative Größe kommt noch die BET-Oberfläche infrage. Aber da die letztere sich während der Syntheseversuche mehr verändert als die Masse,und ihr aktiver Anteil im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt wurde, wird die Reaktionsgeschwindig-

keit zunächst immer auf die Masse des reduzierten Kontaktes bezogen.

Aufgrund von Anregungen aus der Literatur [65,66] aber vor allem, um bei der Ermittlung der formalen kinetischen Daten der CO-Hydrierung Zeit zu sparen und subjektive Interpretationen der Resultate zu vermeiden, wurde die diesbezügliche Auswertung der mittels DSC gewonnenen Meßwerte mit einem Prozeßrechner durchgeführt. Eine detaillierte Darstellung des eigens zu diesem Zweck entwickelten Meß- und Auswerteprogramms* (Aktiv 1 und 2) befindet sich im Anhang (siehe Abschnitt 6.5.). Der erste Teil dieses Programms (Aktiv 1) beinhaltet die on line Erfassung und Speicherung der beiden Meßsignale des DSC-Geräts (Probentemperatur (T) und differentieller Wärmefluß ($\Delta\dot{q}$)), während mit Hilfe des zweiten Programmteils (Aktiv 2) die eigentliche Auswertung der Meßdaten auf der Grundlage von Gleichung (4) off line erfolgt, nachdem die für die Berechnungen noch fehlenden Versuchsparameter, wie z.B. Katalysatoreinwaage (m), Eichfaktor (E), usw. (siehe Abschnitt 6.5.), eingegeben wurden. Die durch lineare Regression aus den Einzelergebnissen erzielten Endresultate sind die mittlere Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$) und die Größe K, die neben k_o (praeexponentieller Faktor) und $\Delta H_{m,CO}$ (molare Reaktionsenthalpie) auch den Konzentrationsterm ($p_{H_2} \cdot p_{CO}^m$) enthält. Der jeweilige Standardfehler dieser beiden kinetischen Kenngrößen wird schließlich nach einer von Topping [67] angegebenen Formel berechnet (siehe Abschnitt 6.5.). Die anschauliche graphische Darstellung der Versuchsergebnisse in Form eines Arrhenius-Diagramms wird durch ein zusätzliches Plot-Programm ermöglicht.

---

* Bei der Aufstellung dieses Programms wirkte freundlicherweise J. Lappe mit.

3. Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt wird ausführlich der Lösungsweg für die sich aus der Problemstellung (siehe Abschnitt 1.1.) ergebende experimentelle Aufgabenstellung dargestellt. Er beinhaltet außerdem die Beschreibung der benutzten Versuchsanordnung und Substanzen, sowie die der gewählten Versuchsbedingungen und der allgemeinen experimentellen Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche.

Bevor auf die experimentelle Aufgabenstellung bzw. deren Lösung eingegangen wird, werden nachfolgend noch einmal die Kernpunkte der Problemstellung zusammengefaßt dargelegt. Ziel dieser Arbeit ist es erstens herauszufinden, was im einzelnen bei der thermischen und chemischen Vorbehandlung von ausgewählten FT-Katalysatoren geschieht, und zweitens festzustellen, welche Auswirkungen Vorbehandlungen bei unterschiedlichen Bedingungen auf die Porenstruktur eines Kontaktes, sowie auf dessen Aktivität und Selektivität hinsichtlich der Hydrierung von CO haben.

Da die meisten physikalischen und chemischen Umwandlungen Wärme liefern oder verbrauchen, wurde zur experimentellen Lösung dieser Aufgaben als hauptsächliche Untersuchungsmethoden die DTA bzw. DSC gewählt, deren Prinzip allgemein in Abschnitt 2.1. bzw. speziell (DSC) in Abschnitt 2.2. erläutert wurde, während die dazugehörige Technik in Abschnitt 3.1. beschrieben wird. Für das Studium der Feststoffreaktionen (siehe Abschnitt 2.3.) wurde bevorzugt eine DTA-Zelle (T_{max} = 1200°C) benutzt, weil sie auch die Beobachtung von Vorgängen gestattet, die erst bei höheren Temperaturen ablaufen. Demgegenüber hat eine DSC-Zelle (T_{max} = 650°C) den Vorteil, die durch Reaktionen hervorgerufenen Wärmeflüsse nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu erfassen (siehe Abschnitt 2.1.). Die Untersuchungen der Aktivität der ausgewählten Substanzen bezüglich der Hydrierung von CO (siehe Abschnitt 2.4.) wurde daher ausschließlich in dieser Meßzelle durchgeführt. Die zusätzliche Bestimmung der Selek-

tivität erfolgte gaschromatographisch (siehe Abschnitt 3.3.2.) und die Porenstruktur der Feststoffe wurde mit einer Mikrowaage bzw. einem Quecksilber-Druckporosimeter ermittelt (siehe Abschnitt 3.3.3.).

Wie in der Problemstellung erwähnt, wurden als für die FT-Synthese geeignete "Modellkatalysatoren" ein Fe/Mn- und ein Fe/V-Oxid-Kontakt ausgewählt (siehe Abschnitt 3.2.). Um die gestellte Frage nach der Art der durch Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beeinflußten Umwandlungen der beiden Kontakte während der thermischen und chemischen Vorbehandlung beantworten zu können, wurden zunächst unter gleichen Versuchsbedingungen die in den Kontakten enthaltenen, zumeist oxidischen Bestandteile in reiner Form (gleicher Hersteller: Riedel-de Haën) untersucht. Zusätzlich wurde auch eine zweite, von einem anderen Hersteller (Baker) stammende Sorte MnO_2 eingesetzt, da diese eine deutliche geringere Verunreinigung an Eisen aufwies (siehe Tabelle 5, S. 66) und es galt, den Einfluß des syntheseaktiven Eisens bei reinem Manganoxid auszuschalten. Außer dem Verhalten der Reinsubstanzen wurde auch das von drei Mischungen bei der Vorbehandlung studiert, von denen zwei ähnlich wie der Fe/Mn-Entwicklungskontakt zusammengesetzt waren (siehe Tabelle 6, S. 66). Eine der beiden Mischungen enthielt jedoch kein K_2CO_3 und CuO, um den Einfluß dieser Zusatzstoffe festzustellen, und die dritte schließlich wies ein kleineres Mn/Fe-Verhältnis auf, um die Vorgänge, an denen Eisen beteiligt ist, besser aufdecken zu können. Zur Erhöhung des Vermischungsgrades und damit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens bzw. der Verstärkung von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten wurde ein Teil der untersuchten Proben der ersten und dritten Fe/Mn-Mischung vor den Versuchen verschieden stark gepreßt (siehe Abschnitt 3.2.).

Um einen Überblick über die bei der Vorbehandlung unter extremsten Bedingungen auftretenden Reaktionen (im wesentlichen die Abspaltung von H_2O und O_2) und erzielbaren Umwandlungsgrade zu bekommen, wurden zunächst alle Einzelsubstanzen und Fe/Mn-Mischungen in inerter und/oder reduktiver Atmosphäre, soweit

je nach Zelltyp, Gas- und Substanzart möglich bzw. sinnvoll, bis maximal 1100°C temperaturprogrammiert aufgeheizt und das in exemplarischen Fällen zweimal direkt hintereinander, da nur so die reversiblen von den irreversiblen Vorgängen zu unterscheiden waren. Für die Reduktion der Reinsubstanzen wurde neben Wasserstoff zum Teil auch Kohlenmonoxid benutzt und zwar zur Ermittlung der jeweiligen Reduktionskraft (Höhe der Onset-Temperatur und des Reduktionsgrades) der beiden Gase. Außerdem wurde jeweils mindestens eine der mit H_2 reduzierten Proben der Reinsubstanzen und der Fe/Mn-Mischungen zusätzlich in CO aufgeheizt, um deren katalytische Wirkung hinsichtlich der Disproportionierung dieses Gases (Boudouard-Reaktion) zu testen. Auf der Grundlage der Ergebnisse aller obigen Versuche mit den Reinsubstanzen wurde das in Abschnitt 4.1.1. erläuterte und in Tabelle 8 (S. 80) zusammenfassend dargestellte systematische Vorbehandlungsprogramm für die Fe/Mn-Mischungen und vor allem für die beiden Kontakte,sowie deren Hauptbestandteile entwickelt. Diese Substanzen dienten der Aufdeckung des Einflusses einer unterschiedlichen Vorbehandlung sowohl auf die Porenstruktur als auch auf die Aktivität und Selektivität von FT-Kontakten.

Nach der Bestimmung der Porenstruktur (siehe Abschnitt 3.3.3.) der systematisch vorbehandelten Substanzen wurde deren katalytisches Verhalten (Aktivität) hinsichtlich der Hydrierung von CO durch Aufheizen in Synthesegas (H_2/CO/Ar) untersucht, d.h. es wurde dabei gegebenenfalls die Anspring- bzw. Starttemperatur und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt (siehe Abschnitt 2.4. und 3.3.1.). Die Feststellung der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit geschah durch Syntheseversuche bei verschieden großem Gesamtdruck. Die Zusammensetzung des benutzten Synthesegases (siehe Tabelle 4, S.64) wurde nach zwei wichtigen Gesichtspunkten ausgewählt. Der erste ist die weitgehende Unterdrückung der Boudouard-Reaktion, da die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff auf einer Substanz ihre Desaktivierung zur Folge hat. Um diesen Vorgang also zu vermeiden, wurde aufgrund von Literaturangaben [5,63,68] ein H_2/CO-Verhältnis von 2 : 1 gewählt,

d.h. ein Überschuß an Wasserstoff. Der zweite ist eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit der Zellatmosphäre, denn bei einem hohen Wert derselben, bedingt durch einen prozentual großen H_2-Gehalt des Synthesegases, reicht mit zunehmender Temperatur die kontrollierbare Heizleistung für das Aufheizen der Zelle, besonders wenn dies schnell erfolgen soll, nicht mehr aus, da der dabei zwangsläufig durch Ableitung an die Umgebung hervorgerufene Wärmeverlust ein ebenfalls steigendes und schließlich nicht mehr auszugleichendes Ausmaß annimmt. Ein unkontrolliertes Arbeiten der DSC-Zelle wiederum wirkt sich nachteilig auf die Genauigkeit der von ihr gelieferten Meßwerte aus. Dieses Problem wurde durch Verdünnen des üblichen Synthesegases (CO/H_2) mit Argon gelöst.

An die Bestimmung der Aktivität der systematisch vorbehandelten Substanzen schloß sich die ihrer Selektivität an. Letzteres geschah durch die gaschromatographische Analyse der jeweiligen gasförmigen Syntheseprodukte bei ausreichend hohem CO-Umsatz und konstanter Versuchstemperatur (siehe Abschnitt 3.3.2.). Die experimentellen Details des vorstehend beschriebenen Versuchsprogramms, das im Rahmen dieser Arbeit zur Lösung der in Abschnitt 1.1. genannten Aufgaben durchgeführt wurde, sind nachfolgend angegeben.

3.1. Versuchsapparatur

Für die experimentelle Durchführung der vorstehend genannten DTA- bzw. DSC-Versuche einschließlich der Bestimmung der gasförmigen Produkte der CO-Hydrierung wurde die nachfolgend beschriebene Meßanordnung konzipiert und aufgebaut. Diese gestattet thermoanalytische Messungen unter geregelt strömendem Gas bis zu einem Druck von maximal 20 bar (siehe Abschnitt 3.1.1.) und gaschromatographische Analysen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und CO_2 (siehe Abschnitt 3.3.2.). Das Herzstück der in Abbildung 3 schematisch dargestellten Ver-

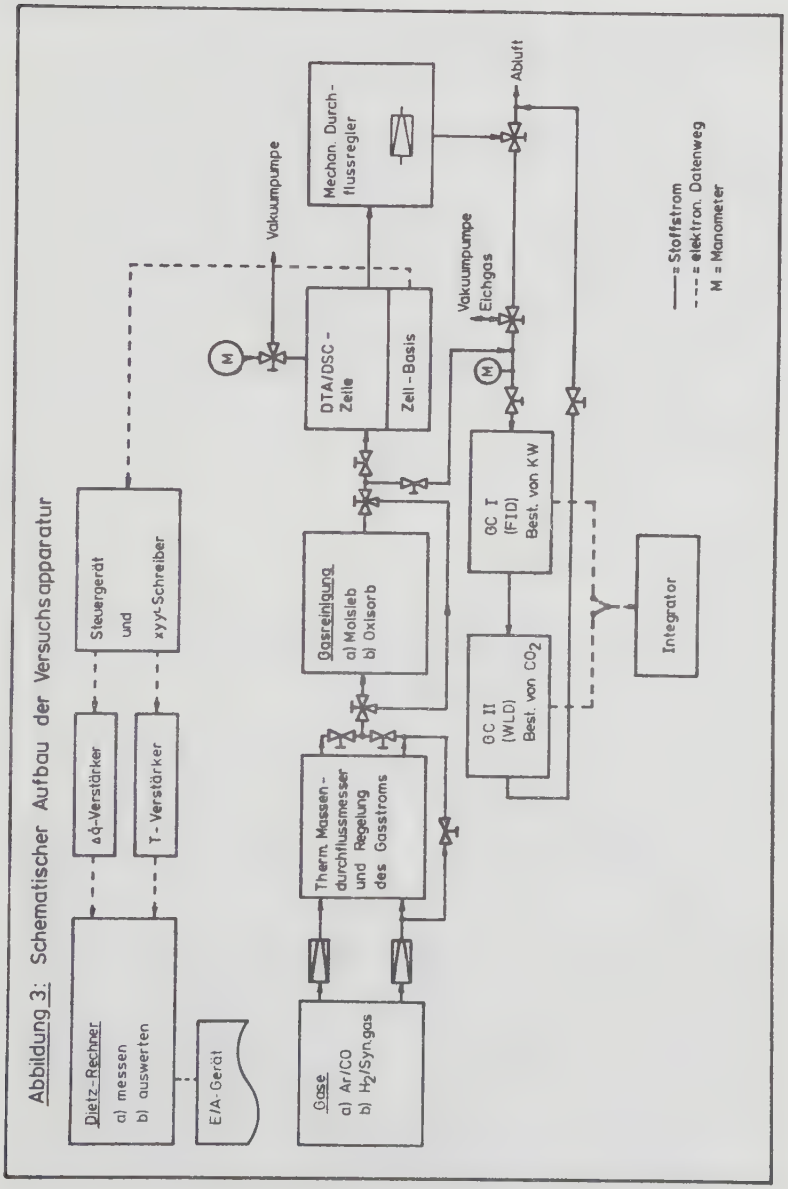


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur
Dietz-Rechner
a) messen
b) auswerten
E/A-Gerät
dq-Verstärker
T-Verstärker
Steuergerät
und
xyy'-Schreiber
Gase
a) Ar/CO
b) H2/Syn.gas
Therm. Massen-durchflussmesser und Regelung des Gasstroms
Gasreinigung
a) Molsieb
b) Oxisorb
DTA/DSC-Zelle
Zell-Basis
Vakuumpumpe
Mechan. Durch-flussregler
Abluft
Vakuumpumpe
Eichgas
GC I
(FID)
Best. von KW
GC II
(WLD)
Best. von CO2
Integrator
= Stoffstrom
= elektron. Datenweg
M = Manometer

suchsanlage ist der aus mehreren verschiedenen Modulen bestehende Thermischer Analysator der Firma Du Pont. Die weiteren Bestandteile der Anlage sind die Gasversorgung, die Kopplung Thermischer Analysator-Prozeßrechner und die Analytik. Die einzelnen Geräte und Armaturen der vier Anlagenteile sind zusammen mit ihrer Typenbezeichnung und der Angabe ihres Herstellers in Abschnitt 6.6. aufgelistet. Die Details der Versuchsapparatur sind der Inhalt der folgenden Abschnitte. Eine ausführliche Beschreibung der für die Bestimmung der Porenstruktur der systematisch vorbehandelten Substanzen benutzten Vakuummikrowaage ist in der Dissertation von Lohrengel [69] enthalten und somit an dieser Stelle nicht erforderlich. Das gleiche gilt für das Hg-Druckporosimeter, das vom Autor der vorliegenden Arbeit bereits früher [15] umfassend erläutert worden ist.

3.1.1. Gasversorgung

Aufgabe dieses Anlagenteils ist im wesentlichen die hinsichtlich Druck und Volumenstrom geregelte Versorgung der DTA- bzw. DSC-Zelle mit den für die verschiedenen Versuche benötigten Gasen.

Der Werkstoff der einzelnen Bauteile ist nahezu einheitlich Edelstahl, denn dieses Material zeichnet sich im Vergleich zu Messing (Armaturen) und Kupfer (Rohrleitung) durch eine höhere Verschleißfestigkeit (Gewinde) und größere Druckbelastbarkeit (Armaturen und Rohre) aus. Außerdem haben Rohr aus Stahl gegenüber solchen aus Kupfer den Vorteil, daß sie insbesondere bei höheren Drucken für Wasserstoff weniger durchlässig sind. Der Durchmesser der Verbindungsrohre (1/8 Zoll) und ihre Länge wurden unter zwei einander entgegengerichteten Gesichtspunkten ausgewählt. Der erste ist ein möglichst geringes Volumen, um einen schnellen Austausch der Versuchsatmosphäre zu ermöglichen; und der zweite ist ein möglichst kleiner Druckabfall über dem Wege der Gase in die Meßzelle, um einen weitgehend einheitlichen Druck in der Anlage zu gewähr-

leisten. Dem letzteren Ziel diente auch die Verwendung von Kugelhähnen statt groben Nadelventilen als Absperrhähne.

Der Aufbau der auf einer fahrbaren Schalttafel montierten Gasversorgung sieht im einzelnen wie folgt aus. Die für die jeweiligen Versuche benötigten Gase (siehe Tabellen 3 und 4, S. 64) werden Stahlzylindern entnommen und die Einstellung des jeweiligen Vordrucks für die thermischen Massendurchflußmesser geschieht mit Hilfe von Druckminderern, die einen entsprechenden Regelbereich aufweisen. Die Volumengeschwindigkeit der in die Meßzelle einströmenden jeweiligen Gase (maximal 2 gleichzeitig) wird von den beiden durch einen Sintermetallfilter vor Verschmutzungen geschützten Massendurchflußmessern der Firma Brooks ($P_{max.}$ = 35 bar) erfaßt und von dem mit ihnen elektrisch verbundenen 2-Kanal Regler digital angezeigt. Dieses elektronische Gerät dient außerdem der Regelung eines oder zweier Gasströme. Zu diesem Zweck vergleicht es den augenblicklichen Istwert der Volumen- bzw. Massengeschwindigkeit eines Gases mit dem an einem Drehpotentiometer eingestellten Sollwert. Stimmen diese beiden Werte nicht überein, so öffnet bzw. schließt sich ein ebenfalls mit dem Regler elektrisch gekoppeltes Magnetventil (Brooks) soweit, bis der Istwert gleich dem Sollwert der Strömungsgeschwindigkeit ist. Solche Korrekturen benötigen nur wenige Sekunden. Aufgrund des Funktionsprinzips der Durchflußmesser ist der angezeigte Wert eines bestimmten Gasdurchsatzes nur geringfügig (1 - 2%) vom Betriebsdruck abhängig. Die Meßgenauigkeit der Durchflußmesser bzw. die Reproduzierbarkeit eines Meßwertes liegt bei ± 1% der maximal erfaßbaren Volumengeschwindigkeit, die für Luft 50 Sml/min (Sml = Standard ml, d.h. ml bei T = 20°C und P = 1 bar) beträgt. Mit Hilfe von Umrechnungsfaktoren, die in einem funktionellen Zusammenhang mit der jeweiligen Wärmekapazität stehen, ergeben sich entsprechende Werte für andere Gase. Die genauen Geschwindigkeitswerte der Volumenströme wurden mit einem speziellen mechanischen Durchflußmesser von Brooks (Volumeter) bestimmt und regelmäßig kontrolliert, dessen Schwebekörper durch einen Quecksilberring reibungs-

frei abgedichtet ist. Eine schnelle Einstellung des gewünschten Versuchsdrucks wird durch einen Bypass ermöglicht.

Vor dem Eintritt der Gase in die Meßzelle können diese mit Hilfe zweier mit Molsieb bzw. "Oxisorb" gefüllter austauschbarer Patronen weitgehend von Wasser (< 0,5 Vpm) und Sauerstoff (< 0,1 Vpm) befreit werden. Da die aus Aluminium gefertigten Patronen nur für einen Druck von maximal 6 bar ausgelegt sind, wurden sie mit einem genau passenden Stahlmantel von ausreichender Dicke (0,5 cm) umgeben. Augrund von Dichtigkeitsproblemen bei höheren Drucken und der meist hohen Reinheit der verwendeten Gase (siehe Tabellen 3 und 4, S. 64) wurde der Gasstrom in den meisten Fällen jedoch durch den vorhandenen Bypass geleitet.

Die Messung des in der DSC-Zelle herrschenden Drucks und die Entfernung von "alten" Gasen mittels einer Drehschieberpumpe geschieht über die größte Öffnung der Zelle, um den Druckabfall bzw. die Dauer der Evakuierung klein zu halten. Dadurch, daß das in die DSC-Zelle einströmende Gas diese auf einem definierten Weg von geringem Volumen wieder verläßt (vgl. Abschnitt 2.2.), wird eine vom Ergebnis her sinnvolle, aussagekräftige Analyse des austretenden produkthaltigen Gases ermöglicht. Da während des temperaturprogrammierten Aufheizens aufgrund der erforderlichen Beibehaltung einer bestimmten Molzahl (Konzentration) des/der sich in der Meßzelle befindenden Gases/Gase (siehe Abschnitt 2.4.) der Zelldruck stetig ansteigt, war eine Regelung bzw. Konstanthaltung der Menge des ausströmenden Gases während eines Versuches durch ein feines Nadelventil nicht zu verwirklichen. Die Lösung dieses technischen Problems stellt ein mit einem Sintermetallfilter versehener mechanischer Druckflußregler dar, der vom Standpunkt der Druckbelastbarkeit her gesehen die schwächste Stelle ($P_{max.}$ = 20 bar) der Gasversorgung einschließlich der Meßzelle ist und folglich die Höhe des maximalen Drucks bei einem TPA-Versuch festlegt (siehe Abschnitt 3.3.1.). Neben einem feinen Nadelventil mit Digitaldrehknopf ist das Kernstück dieses Reglers eine vom Vordruck gesteuerte Tef-

lonmembran, die ein zweites Nadelventil betätigt und zwar dergestalt, daß mit steigendem Vordruck die Auslaßöffnung dieses Ventils kleiner und somit ein Gegengewicht zur größer werdenden Druckdifferenz zwischen dem Eingang und dem Ausgang (P = konstant, d.h.= 1 bar) des Reglers geschaffen wird. Die Schwankungen eines fest eingestellten Durchflusses liegen über längere Zeit im Bereich von ± 1%, wenn der vorgeschaltete Filter regelmäßig, d.h. spätestens nach jeder Serie von Syntheseversuchen, gereinigt wird.

3.1.2. DTA/DSC-Apparatur

Der "Thermische Analysator" der Firma Du Pont besteht aus drei Teilen, d.h. aus der Zelle, der Zellbasis und dem Steuergerät mit dem Recorder (x, y, y'). Zelle und Zellbasis sind steckbar miteinander verbunden. Die Signalübertragung zwischen Zellbasis und Steuergerät erfolgt mit Hilfe eines 2m langen Kabels.

Die Funktionsweise und der prinzipielle Aufbau der DSC-Zelle (siehe Abbildung 2, S. 41) wurden bereits im Abschnitt 2.2. beschrieben. Zu ergänzen ist noch, daß die eigentliche Zelle eine Kappe mit passender Hülse aus Edelstahl hat, um die Wärmeverluste durch Abstrahlung zu vermindern. Ein ca. 0,5 cm starker Stahlzylinder mit einem durch drei Bolzen gehaltenen Deckel erlaubt einen Zelldruck von maximal 70 bar [70]. Ein Betreiben der Zelle bei vermindertem Druck bis zu ca. einem Torr ist ebenfalls möglich.

Die bereits erwähnte Hochtemperatur-DTA-Zelle (siehe Abbildung 1, S. 41) kann nur im Druckbereich von 2 - 760 Torr gefahren werden. Will man unter strömendem Gas messen, so leitet man es am besten von oben durch die Zelle. Die Auslaßöffnung ist im Boden der Zelle und die Schlaucholive befindet sich auf der Rückseite des Zellbasis-Moduls. Zur Probenaufgabe muß der Ofen und das Keramikrohr entfernt werden (siehe Abbildung 1). Das Volumen eines Tiegels beträgt

0,075 cm^3 und ist somit um 50% größer als das eines DSC-Pfännchens. Im Gegensatz zur DSC wird hier α-Al_2O_3 als Referenzsubstanz benutzt und zwar in einer Menge, die größenmäßig in etwa der der jeweiligen Probe entspricht. Die Genauigkeit der mit dieser Zelle bestimmten (Umwandlungs-)Temperaturen ist nicht besser als $\pm$ 2°C. Die technischen Einzelheiten (Bedienung und Elektronik) der Zellbasis und des Steuergeräts sind in der dazugehörigen Gebrauchsanweisung [70] enthalten und werden daher an dieser Stelle nicht erläutert.

3.1.3. Meßdatenübermittlung zum Rechner

Wie bereits in Abschnitt 2.4. erwähnt wurde, erfolgte die Auswertung der bei den Syntheseversuchen in der DSC-Zelle erhaltenen Meßdaten durch einen Prozeßrechner. Die Art und Weise der dafür notwendigen Verbindung zwischen dem Thermischen Analysator und dem Rechner (siehe Abbildung 4) werden nun in diesem Abschnitt beschrieben (vgl. Abschnitt 6.5.). Die Ausgangssignale der DTA/DSC-Apparatur sind zwei Thermospannungen im mV-Bereich, von denen die eine ein Maß für die Temperatur der Probe (T) und die andere ein Maß für die Wärmebildungsgeschwindigkeit, $\dot{\Delta q}$, (Y') ist. Für den Rechner der Firma Dietz benötigt man als Eingangssignale jedoch (Gleich) Spannungen im V-Bereich ($V_{max.}$ = 10 V), damit die bei den DSC-Messungen erhaltenen Spannungswerte von ihm möglichst genau erfaßt werden bzw. sein Auflösungsvermögen (10 V $\hat{=}$ 4095 Einheiten) optimal genutzt wird. Aufgrund dieses Sachverhaltes wurden zwei Verstärker mit stufig variablem Faktor in die Leitung zum Rechner eingebaut. Den Verstärkern ist je eine Trennstufe (-verstärker) nachgeschaltet, die die gegenseitige Beeinflussung der beiden Meßkanäle verhindert. Die Ursache für diese von den Trennstufen ausgeschaltete Störung ist die Kopplung der sich auf unterschiedlich hohem Niveau befindenden Massen der Meßleitungen durch den Analog/Digitalwandler (ADM), der nämlich für alle Meßkanäle zusammen nur einen Masseanschluß besitzt. Die Zwischen-

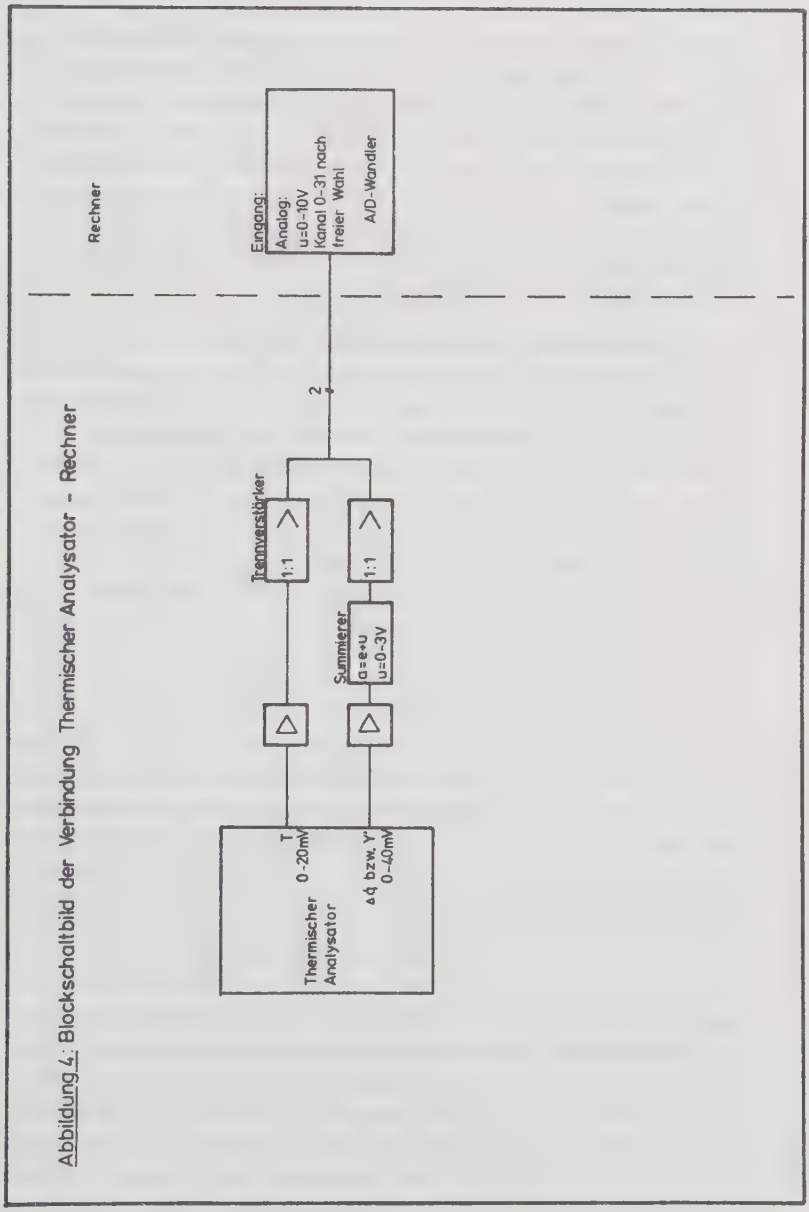


Abbildung 4: Blockschaltbild der Verbindung Thermischer Analysator - Rechner

schaltung einer stufenlos einstellbaren Zusatzspannungsquelle, auch Summierer genannt, ($U_{max.} = 3$ V) in den Meßkanal Y' (Wärmebildungsgeschwindigkeit) nach der Trennstufe ist erforderlich, um die sich aufgrund einer(s) apparativ und experimentell bedingten Verschiebung bzw. Offsets (siehe Abschnitt 6.5.) im negativen Bereich befindenden Basiswerte von $\Delta\dot{q}$ (keine Beeinflussung durch eine Reaktion) in den positiven zu heben, denn der Rechner kann nur Spannungen erfassen, die größer als O sind.

Um schließlich den nachteiligen Einfluß von hin und wieder bei der Übertragung der Daten auftretenden Störsignalen (Fremdspannungen) auf die Genauigkeit der Versuchsergebnisse weitgehend zurückzudrängen, werden die beiden Kanäle (nacheinander) mit einer Frequenz von 30 kHz je 64 mal gemessen. Der Mittelwert der Ergebnisse dieser 64 Messungen stellt erst den eigentlichen Meßwert dar, der anschließend durch den Rechner weiterverarbeitet wird. Der Dialog mit dem Rechner und die Ausgabe der endgültigen Versuchsresultate erfolgt über eine Konsole (E/A-Gerät).

3.1.4. Analytik

Der Analytikteil der Versuchsanlage besteht aus dem nachfolgend beschriebenen Rohrleitungssystem und zwei Gaschromatographen, von denen der eine (GC II) mit einem WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) sowie zwei FID's (Flammenionisationsdetektor) und der andere (GC I) mit nur einem FID ausgerüstet ist (siehe Abbildung 3, S. 55).

Der Einsatz der Analytik erfolgte nur bei den Syntheseversuchen. Nach dem Verlassen der Zelle kann man das auf Normaldruck entspannte produkthaltige Gas entweder direkt in die Abluft leiten oder indirekt über den Analysenteil des Leitungssystems. Um bei einer Analyse einen definierten Fülldruck in den Probeschleifen zu haben, wurde der Ausgangshahn geschlossen und ein leichter Überdruck von 0,1 bar eingestellt.

Es besteht zudem die Möglichkeit, das Eingangsgas ohne den "Umweg" über die Zelle direkt in den Analysenteil zu leiten und dort auf Verunreinigungen hin zu untersuchen. Über einen Dreiwegehahn kann man außerdem zum einen Eichgas zuführen und zum anderen das Leitungssystem der Analytik bei Bedarf evakuieren.

Die Verbindungen zwischen der Schalttafel und den Probeschleifen bestehen aus einem flexiblen Teflonschlauch. Zur Bestimmung des Volumenstroms wird die Leitung zu den Analysatoren gelöst und an das Volumeter angeschlossen. Weitere Einzelheiten, besonders die der benutzten Gaschromatographen und ihrer Säulen (siehe Tabelle 7, S. 74), werden weiter unten im Rahmen der Beschreibung der Durchführung der Analysen geschildert (siehe Abschnitt 3.3.2.).

3.2. Benutzte Gase und Feststoffe

Dieser Abschnitt beinhaltet im wesentlichen die Beschreibung der Art, Reinheit und Zusammensetzung der im Rahmen des Versuchsprogramms dieser Arbeit benutzten Gase und Feststoffe, und zwar sowohl in reiner als auch in gemischter Form. Für die Feststoffe wird, soweit möglich, zusätzlich noch die Herstellungsweise angegeben; letzteres gilt besonders für die Mischungen und Katalysatoren.

In Tabelle 3 sind die Herstellerangaben über die Verunreinigungen und die meistens hohe Reinheit der für die thermoanalytischen Messungen (Vorbehandlung) und die Gasversorgung der Gaschromatographen (H_2, N_2, He) verwendeten Gase zusammengefaßt. Die mit einem Janak-Gaschromatographen bestimmte Zusammensetzung und die Verunreinigungen (Herstellerangaben) der bei der CO-Hydrierung eingesetzten Synthesegase (H_2/CO/Ar) sind in Tabelle 4 aufgeführt. Im Gegensatz zur nur anfangs benutzten Gasmischung O sind Mischung 1 und 2 praktisch frei von Kohlenwasserstoffen (besonders CH_4) und Kohlendioxid.

Tabelle 3: Zusammensetzung der verwendeten Gase (laut Katalog der Firma Messer Griesheim)

Gas	Reinheit[1] [Vol.%]	Verunreinigungen[2] [Vpm]							
		O_2	H_2O	KW	CO/CO_2	N_2	Ar	Ne	H_2
H_2	99,999	1	5	0,1	0,1	5	-[3]	-	
He	99,996	5	5	1	-	20	-	10	-
Ar	99,999	2	3	0,1	0,1	5		-	-
N_2	99,996	5	5	0,5	-		30	-	10
CO	99,97	10	5	10	-	20	200	-	-

1) Mindestwerte 2) Maximalwerte 3) Keine Angabe

Tabelle 4: Zusammensetzung der verwendeten Gasmischungen (Herstellung durch die Firma Messer Griesheim)

Mischung	Einzelgase [Vol.%]			Verunreinigungen[1) 2)] [Vpm]			
				O_2	H_2O	KW	CO_2
syn. Luft	N_2 : 79-80 O_2 : 20-21[2]				—	1	400
	H_2	Ar	CO[3]				
Synthesegas (0)	59,9 ±0,4	10,5 ±0,2	29,6[4] ±0,3	1506	61	300[5]	-
Synthesegas (1)	50,0 ±0,3	25,1 ±0,2	24,9 ±0,1	4	5	3[6]	0,1
Synthesegas (2)	50,3 ±0,1	24,9 ±0,1	24,8 ±0,1	4	5	3[6]	0,1

1) Maximalwerte

2) Laut Katalog der Firma Messer Griesheim

3) Reinheit der Einzelgase der Mischungen 1 und 2 ist in Tabelle 3 enthalten

4) Analysenwerte, ermittelt mit einem Janak-Gaschromatographen

5) Die eigene Bestimmung ergab: 174 Vpm CH_4

6) Die eigene Bestimmung ergab: 0 Vpm CH_4

Die synthetische Luft wurde für das Betreiben des FID eines der beiden Gaschromatographen (GC I) und für einige wenige DTA-Versuche mit dem Mangandioxid gebraucht. Die in den meisten Fällen hohe Reinheit der Gase bzw. Gasmischungen, besonders hinsichtlich Wasser und Sauerstoff, war erforderlich, um den störenden Einfluß dieser Verunreinigungen möglichst gering zu halten.

Die Reinheit bzw. die Verunreinigungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten reinen Feststoffe (Komponenten der Mischungen und Entwicklungskatalysatoren) sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Bis auf eine Ausnahme stammen alle diese Substanzen von der Firma Riedel-de Haën. Da das von dieser Firma hergestellte Mangandioxid zu stark verunreinigt war (vor allem an Fe), wurde zusätzlich das Mangandioxid von Baker für Vergleichsmessungen benutzt. Die Art der Gewinnung der Reinsubstanzen, deren Kenntnis einen besseren Vergleich der eigenen DTA/DSC-Resultate mit denen der Literatur ermöglicht, war nur in zwei Fällen (MnO_2, Fe_2O_3) vom jeweiligen Hersteller zu erfahren (siehe Tabelle 5). Die pulverförmigen Feststoffe wurden direkt, d.h. ohne irgendeine Behandlung, für die Versuche in der DTA- bzw. DSC-Zelle benutzt.

Die drei Feststoffmischungen I, II, III, deren jeweilige Zusammensetzung in Tabelle 6 angegeben ist, wurden aus den entsprechenden Einzelsubstanzen, deren Reinheit aus Tabelle 5 entnommen werden kann und die alle vom gleichen Hersteller (Riedel-de Haën) stammen, vom Autor dieser Arbeit wie folgt hergestellt. Im ersten Arbeitsgang wurden die Reinsubstanzen, d.h. vor allem MnO_2 und Fe_2O_3 in einem Achatmörser vermischt und ausgiebig verrieben und im zweiten erfolgte dann eine Steigerung des Vermischungsgrades der Feststoffe in einer rotierenden Plastikflasche. Dem letzteren Zweck diente auch das anschließende Pressen von mehreren Teilmengen der Mischungen bei unterschiedlich hohen Drucken (38,2; 76,3 und 127,2 kp/cm^2). Die dabei erhaltenen Pellets wurden im Achatmörser schließlich wieder pulverisiert, da für die mittels DTA bzw. DSC untersuchten Proben die Pulverform als die ge-

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Einzelsubstanzen (nach Angaben des Herstellers)

Substanz[1]	Reinheit [%]	Verunreinigungen [%]
MnO_2[2]	99,4	HCl-unlös.: 0,006/Fe:0,03/NO_3:0,03/SO_4:0,049
MnO_2	92	HCl-unlös.: 3,5 /Fe:0,3 /SiO_2:3
Fe_2O_3[3]	99,5	Glühverlust:0,3/Ca,Mn:je 0,05/PO_4,SO_4:je 0,01
V_2O_5	99,5	Glühverlust:0,5
ZnO	99	Cd,Fe,Cu:je 0,0005/Cl,NO_3:je 0,001
K_2CO_3	99	Na:0,05/Fe,Pb u.a.:je 0,001/SO_4:0,01
CuO	98	Fe:0,03/Cl:0,08/SO_4:0,01

1) Bis auf eine Ausnahme alles Produkte der Firma Riedel-de Haën
2) Produkt der Firma Baker (hergest. durch therm. Zersetzung v. $Mn(NO_3)_2$)
3) Hergestellt durch therm. Zersetzung von Ammoniumeisenoxalat

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Katalysatoren und Mischungen

Bezeichnung	Komponente [Ma.%][1]							
	MnO_2	Fe_2O_3	V_2O_5	ZnO	K_2CO_3	CuO	SiO_2	Al_2O_3
Fe/Mn-Kat.[2]	75,1	15,0	-	4,6	1,7	(0,73)[3]	1,52	1,35
Fe/V-Kat.[4]	-	47,4	47,3	3,3	1,9	-	-	-
Mischung I[5]	69,9	16,2	-	5	2	0,98	2,3	-
Mischung II	72,1	16,6	-	5,1	-	-	2,4	-
Mischung III	38,0	53,5	-	5,1	-	-	1,2	-

1) Die Differenz zu 100% beruht auf der Abrundung der Werte bzw. auf dem Fehlen entsprechender Angaben für weitere Bestandteile
2) Die Analyse dieses Katalysators stammt vom Inst. f. Spektrochemie in Dortmund
3) Dieser Wert wurde aus der Angabe des Cu-Gehaltes berechnet
4) Zusammensetzung dieses Katalysators laut Angabe der Ruhrchemie
5) Die Mischungen (I,II,III) wurden aus den in Tabelle 5 beschriebenen Reinsubstanzen hergestellt (alles Produkte von Riedel-de Haën)

eignetste angesehen wurde (siehe Abschnitt 3.3.).

Die Zusammensetzungen der beiden von der Ruhrchemie stammenden eisenhaltigen Entwicklungskatalysatoren sind ebenfalls aus der Tabelle 6 zu ersehen. Die Komponenten dieser Kontakte haben zwar die gleiche Herkunft (Riedel-de Haën) wie die der Fe/Mn-Mischungen, doch geschah ihre Vermischung auf andere Art und Weise [71] : Die jeweiligen einzelnen Feststoffe außer dem Kaliumkarbonat wurden zunächst mit Hilfe eines Starmix trocken vermengt, danach mit einer passend konzentrierten wässerigen K_2CO_3-Lösung angeteigt (kein Bindemittelzusatz) und schließlich mittels einer Fadenpresse zu Stangenpreßlingen geformt, deren Durchmesser 4 (Fe/V-Kontakt) bzw. 5 mm (Fe/Mn-Kontakt) beträgt. Außerdem umfaßte der Herstellungsprozeß noch die nachfolgend beschriebene thermische Behandlung. Die Katalysatorvorläufer wurden dabei zunächst beide vier Stunden lang an Luft bei 60°C getrocknet. Die weitere Behandlung erfolgte dagegen individuell verschieden, d.h. der "rohe" Fe/Mn-Kontakt erfuhr eine zusätzliche 20 stündige Trocknung bei 110°C, während der Fe/V-Kontakt zusätzlich zwei Stunden lang bei 600°C kalziniert wurde. Auf diesen Herstellungsablauf wird später in der Diskussion (siehe Abschnitt 5.1.) noch einmal eingegangen. Aus dem bereits zuvor genannten Grunde wurden die Katalysatorpreßlinge in einem Achatmörser pulverisiert. Die anschließende Bestimmung der Korngröße ergab, daß diese weniger als 50 µm betrug.

3.3. Versuchsdurchführung

Dieser Abschnitt gliedert sich in drei Teile, d.h. erstens in die Beschreibung der allgemeinen Vorgehensweise bei den DTA- bzw. DSC-Messungen, sowie zweitens in die Erläuterungen der Durchführung der gaschromatographischen Analysen der Syntheseprodukte und drittens in die der Ermittlung der Porenstruktur der für die Synthese benutzten Substanzen. In diesem Zusammenhang erfolgt hier nur die Angabe von allgemei-

nen experimentellen Bedingungen, da solche von spezieller Art entweder an passender Stelle in Abschnitt 4. oder in den Ergebnistabellen aufgeführt sind.

3.3.1. DTA-/DSC-Messungen

Allgemein läßt sich über die DTA- bzw. DSC-Messungen folgendes sagen. Die jeweiligen zu untersuchenden Substanzen wurden, wie bereits weiter oben angedeutet, nur in Pulverform eingesetzt, um den Kontakt zwischen Probe und Zellatmosphäre zu erleichtern. Die jeweilige Probeneinwaage bewegte sich im Bereich von ca. 20 - 50 mg. Als Proben- bzw. Referenzbehälter wurden bei den Versuchen in der DSC-Zelle katalytisch inaktive Goldpfännchen benutzt. Bei den Versuchen in der DTA-Zelle fanden dagegen Platintiegel mit einem aus Al_2O_3 bestehenden Einsatz Verwendung. Die weiteren Bedingungen und der prinzipielle Ablauf der thermoanalytischen Versuche werden nachfolgend getrennt nach den Gesichtspunkten Vorbehandlung und Synthese beschrieben.

Vorbehandlung

Alle thermischen und chemischen Vorbehandlungen der infrage kommenden Substanzen erfolgten bei Atmosphärendruck. Um eine Hemmung der beim temperaturprogrammierten Aufheizen der Proben auftretenden Reaktionen durch die Anwesenheit ihrer gasförmigen Produkte, vor allem O_2 und H_2O, zu verhindern, wurden die Messungen stets unter strömendem Gas durchgeführt, wobei die Obergrenze der Strömungsgeschwindigkeit durch den Meßbereich der Massendurchflußmesser vorgegeben war (siehe Abschnitt 3.1.1.). Bei den Versuchen in der DTA-Zelle lag die jeweilige Volumengeschwindigkeit zwischen 6 und 26 Sml/min und bei den Versuchen in der DSC-Zelle zwischen 20 und 50 Sml/min (siehe Tabellen 9 - 11, Abschnitt 4.1.). Für die thermische Vorbehandlung der verschiedenen Substanzen in der DSC-Zelle wurde als Versuchsatmosphäre in der Regel Argon benutzt, während bei den gleichartigen Versuchen in der DTA-Zelle bevorzugt Helium Verwendung fand, da in diesen Fällen aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit dieses

Gases eine deutlich glattere Basislinie in den dazugehörigen (DTA-)Thermogrammen erhalten werden konnte. Stickstoff wurde nur bei wenigen Versuchen in der DSC-Zelle (siehe Tabelle 9a, S. 83) eingesetzt, weil vermutet wurde, daß N_2 bei höheren Temperaturen sich nicht mehr inert verhält und mit den Probesubstanzen reagiert (Bildung von Nitriden). Ein DTA-Versuch wurde auch unter Verwendung von Luft durchgeführt (siehe Tabelle 9b, S. 85). Die chemische Vorbehandlung bzw. Reduktion der infrage kommenden zumeist oxidischen Substanzen erfolgte größtenteils in hochreinem Wasserstoff und zu Vergleichszwecken exemplarisch auch in Kohlenmonoxid (siehe Tabelle 9). Detaillierte Versuchsbedingungen sind in den Ergebnistabellen (siehe Abschnitt 4.1.) enthalten.

Der allgemeine schematische Ablauf eines Vorbehandlungsversuchs besteht aus den folgenden Arbeitsgängen:

- Einwiegen der Probe in ein Pfännchen bzw. einen Tiegel
- Evakuieren der Meßzelle
- Einleiten des Versuchsgases und Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit
- Aufheizen (linear) der Probe von Raumtemperatur bis zur eingestellten Endtemperatur mit einer Geschwindigkeit von $10^{\circ}C$/min (Sollwert)
- Abkühlen der Probe in gleichbleibender Versuchsatmosphäre
- Auswiegen der Probe und Bestimmung des (gravimetrischen) Umwandlungs- bzw. Reduktionsgrades auf der Grundlage der Gewichtsdifferenz zwischen Einwaage und Auswaage mit einer absoluten Genauigkeit von ca. ± 2%.

Die kalorimetrische Ermittlung des (prozentualen) Reduktionsgrades (siehe Abschnitt 2.3.) unter Zuhilfenahme von Reaktionsenthalpien aus der Literatur [32] ist mit einer absoluten Genauigkeit von in der Regel ± 3% möglich. Die Onset-Temperatur eines Vorgangs in einer Probe ist je nach Peakform und -größe mittels DSC auf ± 1 - $5^{\circ}C$ und mittels DTA auf ± 2 - $10^{\circ}C$ genau zu bestimmen. Die ermittelten Start-Temperaturen weisen meist einen Fehler auf, der bei ± $5^{\circ}C$ liegt.

Synthese

Wie bereits zuvor erwähnt, wurde für die Syntheseversuche in der DSC-Zelle eine Gasmischung ausgewählt, die neben Argon, Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Verhältnis 2 : 1 enthielt (siehe Tabelle 4, S. 64). Gemessen wurde bei drei verschiedenen Drucken (5, 10, 15 bar), deren Auswahl durch die in der Literatur [16,43,44] benutzten Bedingungen und die maximale Druckbelastbarkeit (20 bar) des mechanischen Durchflußreglers am Ausgang der DSC-Zelle bestimmt wurde (siehe Abschnitt 3.1.1.). Die hier angegebenen Synthesedruckwerte beziehen sich alle auf die Raumtemperatur (20 - 24°C). Während der Versuche durchströmte das Synthesegas die DSC-Zelle mit der größtmöglichen Geschwindigkeit (Anzeige des thermischen Massendurchflußmessers: 100%), deren Wert (54 ± 1,5 Sml/min) unter zwei einander entgegengerichteten Gesichtspunkten ausgewählt worden war. Der erste ist die Untersuchung der CO-Hydrierung im differentiellen Bereich, d.h. der maximale CO-Umsatz mußte klein bzw. der Gasdurchsatz groß gewählt werden (siehe Abschnitt 2.4.). Der zweite dagegen ist die Erzielung eines CO-Umsatzes bei der Versuchsendtemperatur, der ausreicht, die Konzentrationen der einzelnen Produkte auf ein Niveau zu bringen, das sinnvolle Resultate der gaschromatographischen Analysen garantiert, d.h. geringer Volumenstrom (siehe Abschnitt 3.3.2.). Die Einwaage der für die Syntheseversuche benutzten reduzierten Substanzen lag zwischen 19 und 30 mg.

Um bei den Syntheseversuchen das Auftreten von Effekten auszuschalten, die bedingt sind durch eine weitergehende Reduktion oder Carbidbildung, wurden die systematisch vorbehandelten Substanzen unter Synthesegas über Nacht (ca. 16 h) bei einem Gesamtdruck von 10 bar formiert. Die Ermittlung der optimalen Temperatur für diese Aktivierungsphase geschah auf folgende Weise. Um die Bildung von Carbonylen [42,72] aus den zu untersuchenden Substanzen und dem CO des Synthesegases zu vermeiden, wurden die sich auf Raumtemperatur befindenden Proben zunächst so schnell wie möglich auf eine Temperatur (ca. 150°C) gebracht, die größer war als die Zersetzungstempera-

turen der sich andernfalls bildenden Carbonyle. Im Anschluß daran wurden die Substanzen solange temperaturprogrammiert aufgeheizt (Hr = 2°C/min), bis die Synthese eindeutig angesprungen war, d.h. bis im Thermogramm die Meßkurve deutlich sichtbar von der extrapolierten Basislinie abwich. Falls nach ca. einer Stunde isothermer Fahrweise der Verlauf der Meßkurve nicht auf eine klare Veränderung der Wärmebildungsgeschwindigkeit, d.h. der Aktivität der eingesetzten Probe, in positive oder negative Richtung hinwies, wurde die einmal erreichte Temperatur in etwa (Drift des Temperaturreglers) für die restliche Dauer der vorbereitenden Synthesegasbehandlung beibehalten.

Nach der Aktivierung und zwischen den einzelnen Versuchen einer Serie blieb die jeweilige Probe auf dem Niveau der Anfangstemperatur (120 - 170°C), wobei die Geschwindigkeit des Synthesegasstroms auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes und der Gesamtdruck auf 1 bar reduziert waren. Zwischen der Anfangstemperatur eines TPA-Versuchs und der Anspringtemperatur der Reaktion muß ein ausreichendes Zeit- bzw. Temperaturintervall liegen, damit sich die Heizgeschwindigkeit (2°C/min) und somit auch die Basislinie stabilisieren kann. Die experimentelle Durchführung eines Syntheseversuchs umfaßt folgende Schritte:

- Einstellen des gewünschten Synthesedruckes
- Einregeln des Gasausflusses auf den Wert der Einspeisung (Massendurchflußmesser in 100%-Stellung ≙ ca. 54 Sml/min)
- Gaschromatographen meßbereit machen
- Ermittlung der wahren Verstärkungsfaktoren (Verhältnis des Wertes der Ausgangsspannung des Thermischen Analysators, gemessen mit einem Mikrovoltmeter, zum vom Rechner erfaßten Wert der verstärkten Spannung)
- Nach Stabilisierung von Druck und Anfangstemperatur (druckabhängig) gleichzeitiger Start des xyy'-Schreibers (Thermischer Analysator) und des Meßprogramms Aktiv 1 (siehe Abschnitt 6.5.)

- Nach ca. 10 Minuten (Aufzeichnen der isothermen Basislinie) Starten des Temperaturprogramms am Steuergerät
- Beenden der Aufheizphase (Steuergerät in Hold-Stellung) bei Erreichen einer vorgegebenen Wärmebildungsgeschwindigkeit ($\Delta\dot{q}$) bzw. eines vergleichbaren Umsatzes
- Mehrmalige Analyse des Produktgases während der isothermen Phase (siehe Abschnitt 3.3.2.)
- Zelle auf die Anfangstemperatur abkühlen lassen (Steuergerät in Return to Start-Stellung), Herabsetzen der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases um 50% und Vermindern des Drucks in der Zelle auf 1 bar
- Eichen der Gaschromatographen (wahlweise auch vor dem Syntheseversuch)

In der Regel wurde ein Syntheseversuch pro Tag durchgeführt. Um die zeitliche Stabilität der Aktivität einer Probe im Verlauf einer Versuchsserie zu überprüfen, wurden mindestens zwei Versuche bei gleichem Druck gemacht.

Die jeweilige Größe der beiden Verstärkungsfaktoren ($V_{Y'}$ = 250 und V_T = 500) wurde bedingt zum einen durch den Bereich der Eingangsspannung des Rechners (0-10 V) und zum anderen durch die jeweils maximal möglichen Ausgangsspannungen des Thermischen Analysators (Y' bzw. $\Delta\dot{q}$: 40 mV und T: 20 mV). Der entscheidende Gesichtspunkt bei der Festlegung der Meßfrequenz des Rechners auf den Wert von 0,5/min war die Erfassung einer aussagefähigen Zahl von Punkten des ansteigenden und somit am meisten interessierenden Teils der DSC-Kurve. Zu berücksichtigen waren dabei die gewählte Aufheizgeschwindigkeit der Probe (2^{o}C/min) und der Temperaturbereich, in dem die CO-Hydrierung untersucht wurde. Die untere Grenze dieses Bereichs stellte die Temperatur dar, bei der die Wärmebildungsgeschwindigkeit eine Größe überschritt ($\Delta\dot{q}_{min}$), deren Fehler kleiner war als ± 10% (vgl. Abschnitt 2.4.). Die obere Grenze war die Temperatur, bei der der vorgegebene Maximalwert von $\Delta\dot{q}$ bzw. der gewünschte CO-Umsatz erreicht war.

3.3.2. Analyse der gasförmigen Syntheseprodukte und Bestimmung des CO-Umsatzes

Unter den bei dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen (z.B. $U_{CO} < 1\%$) wurden als Hauptprodukte der Kohlenmonoxidhydrierung Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen von 1 bis 4 erhalten. Bis auf eine Ausnahme (siehe Abschnitt 4.3.2.) waren längerkettige Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht nachweisbar. Auf die Bestimmung des Wassergehaltes des Produktgases wurde verzichtet, um den experimentellen Aufwand bezüglich der Analytik auf eine der gestellten Aufgabe angemessene Größe zu begrenzen. Die Analyse der anderen Syntheseprodukte (CO_2 und kurzkettige Kohlenwasserstoffe) erfolgte in zwei hintereinandergeschalteten Gaschromatographen (siehe Abbildung 3, S. 55). Mit dem ersten (GC I) konnten nur die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe analysiert werden, da sein Detektor (FID) auf CO_2 nicht anspricht. Weil die zunächst benutzte Porapak Q - Säule Propan von Propen je nach ihrem Mengenverhältnis nur ungenügend oder gar nicht trennte, wurde diese Säule nach den beiden ersten Syntheseserien (1 und 2) durch eine andere ersetzt, die mit Phenylisocyanat/Porasil C gefüllt war und die C_1-C_4 Olefine und Paraffine gut voneinander trennte (keine gegenseitige Überlappung der Peaks). Der Gaschromatograph II, von dem aus praktischen Gründen nur der WLD benutzt wurde, diente der Bestimmung des CO_2-Gehaltes des Produktgases. Die gleichzeitige Analyse der C_1-C_4 Kohlenwasserstoffe war so gut wie nicht möglich. Einer der Gründe dafür war die gegenüber einem FID wesentlich geringere und daher unter den gegebenen Umständen nicht ausreichende Empfindlichkeit des WLD. In praktischer Hinsicht nachteilig wären außerdem die erforderlichen unterschiedlichen Betriebsbedingungen gewesen. Die gesamten detaillierten Betriebs- und Analysenbedingungen für die benutzten Gaschromatographen sind in Tabelle 7 zusammenfassend dargestellt.

Wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 3.3.1.), setzte unter anderem die Nachweisschwelle der beiden Analysatoren der Vo-

Tabelle 7a: Bedingungen bei der Analyse der Kohlenwasserstoffe

Gaschromatograph	Varian Aerograph 1440 - 1	
Säule (Stahl)	L: 3m, Ø: 3,2 mm	L: 4m, Ø: 3,2 mm
Füllung der Säule	Porapak Q[1] (100 - 120 mesh)	Phenylisocyanat/Porasil C (80 - 100 mesh)
Trägergasstrom (N_2)	20 cm^3/min	10 cm^3/min
Ofentemperatur	50 - 160°C	33°C
Temperaturprogramm	6 min isotherm bei 50°C, dann 4°C/min	——
Detektor	FID	
Vol.strom (H_2)	30 cm^3/min	
Vol.strom (Syn. Luft)	300 cm^3/min	
Probenvolumen	1,5 cm^3	

1) Nur Syntheseserie 1 und 2

Tabelle 7b: Bedingungen bei der Analyse von Kohlendioxid

Gaschromatograph	Varian 1420 - 1[1]	Perkin-Elmer 3920
Säule (Stahl)	L: 2m, Ø: 3,2 mm	L: 3m, Ø: 3,2 mm
Füllung der Säule	Porapak Q (100 - 120 mesh)	
Trägergasstrom (He)	40 cm^3/min	
Ofentemperatur	30°C	
Detektor	WLD	
Brückenstrom	275 mA	225 mA
Probenvolumen	0,7 cm^3	1 cm^3

1) Nur Syntheseserien 2 - 5

lumengeschwindigkeit des Synthesegases eine Obergrenze. Durch den Einsatz von Probeschleifen mit größerem Volumen wäre eine Erhöhung dieser Geschwindigkeit bzw. der Mengen der zu analysierenden Stoffe prinzipiell möglich gewesen, doch wäre dadurch die Trennwirkung der Säulen herabgesetzt worden. Die Fehlergrenze der Analysenergebnisse liegt in der Regel bei ca. ± 6%, während die Reproduzierbarkeit dieser Resultate ca. ± 2% beträgt.

Das allgemeine Vorgehen bei den analytischen Bestimmungen besteht aus den folgenden Schritten:

- Eichen der Gaschromatographen (wahlweise vor oder nach einem Syntheseversuch) mit einer Gasmischung von genau bekannter Zusammensetzung (0,92 Vol.% CH_4; 1,03 Vol.% CO_2; Rest = H_2)
- Analysieren des benutzten Synthesegases vor dem Versuch. Wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 3.2.), enthielten die Gasgemische 1 und 2 im Gegensatz zur anfangs eingesetzten Mischung 0 kein Methan bzw. andere Kohlenwasserstoffe. Wurden nun derartige Gase, d.h. vor allem CH_4, bei dieser Gelegenheit festgestellt, so war dies ein Hinweis auf im Leitungssystem verbliebenes Eichgas bzw. Produktgas eines vorangegangenen Syntheseversuchs. Die Entfernung dieser störenden Restgase geschah dann durch wiederholtes Evakuieren und Füllen der Meßanordnung (vgl. Abschnitt 3.1. bzw. Abbildung 3, S. 55).
- Mehrmaliges (mindestens zweimaliges) Bestimmen des CO_2-Gehaltes des Produktgases bei konstanter Synthesetemperatur (siehe Abschnitt 3.3.1.). Aufgrund der relativ kurzen Analysendauer von 5 min dienten diese Bestimmungen auch der schnellen näherungsweisen Überprüfung der Konstanz der Selektivität der untersuchten Substanzproben.
- Ermitteln der Konzentrationen der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (Analysendauer = 30 min).
- Gegebenenfalls Wiederholung der beiden letzten Schritte.

Unter der Voraussetzung differentieller Verhältnisse kann aus der Summe der gemessenen Produktmengen näherungsweise der Umsatz des Kohlenmonoxids (U_{CO}) wie folgt bestimmt werden, wobei die Berechnung der Gesamtmenge aller nachgewiesenen Produkte (CO_2 und C_1-C_4 Kohlenwasserstoffe) auf der Basis von C_1-Einheiten bzw. C-Atomen erfolgt:

$$U_{CO} = \frac{n_{\Sigma\ Prod.}}{n^{o}_{CO}} \qquad (6)$$

$n_{\Sigma\ Prod.}$ = Molzahl der Gesamtmenge aller Produkte (Berechnungsbasis: C_1-Einheiten bzw. C-Atome)

n^{o}_{CO} = Molzahl von CO im Synthesegas vor der Reaktion

Der Molenstrom von Kohlenmonoxid ($\dot{n}_{CO}$) durch die Meßzelle in mol/h · g läßt sich folgendermaßen ermitteln:

$$\dot{n}_{CO} = \frac{\dot{V}_{CO}}{V_{m,CO} \cdot m} \qquad (7)$$

$\dot{V}_{CO}$ = Volumengeschwindigkeit des CO-Anteils des Synthesegases in l/h bei 20°C und 1 bar

$V_{m,CO}$ = Molvolumen von CO bei 20°C und 1 bar (24,05 l/mol)

m = Katalysatormasse in g

Das Produkt der Beziehungen (6) und (7) ergibt nur einen Richtwert für die Verbrauchsgeschwindigkeit des CO ($r_{CO,gem}$) in mol/h · g, da, wie bereits erwähnt, nicht alle Reaktionsprodukte erfaßt werden konnten und somit die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit stets größer gewesen sein wird.

$$r_{CO,gem} = \dot{n}_{CO}\ U_{CO} \qquad (8)$$

Je nach Alter und Belastung der Zelle katalysieren ab ca. 300°C auch ihre Stahlteile die Hydrierung von CO (Wandreaktion). Die daher für eine genaue Auswertung der Analysen gegebenenfalls benötigten Blindwerte wurden durch "Leerversuche"

unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen ermittelt.

3.3.3. Ermittlung der Porenstruktur der Feststoffe

Da heterogen katalysierte Reaktionen, wie hier die Hydrierung von Kohlenmonoxid, zum großen Teil innerhalb der Poren eines Kontaktes stattfinden, ist es wichtig zu wissen, welcher Teil der Katalysatoroberfläche durch Poren in einem bestimmten Radienbereich gebildet wird. Aus diesen Kenntnissen lassen sich dann möglicherweise Hinweise zur Deutung von Aktivitätsunterschieden gewinnen. Daher wurde die Porenstruktur aller (vorbehandelten) Substanzen bestimmt, mit denen Syntheseversuche durchgeführt wurden.

Die Gesamtoberfläche wurde nach der Methode von Brunnauer, Emmett und Teller [73,74] ermittelt, d.h. aus der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei -196°C. Die entsprechenden Messungen wurden in einer Vakuummikrowaage (Sartorius) durchgeführt. Mit Hilfe der Adsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen läßt sich auch die Porengrößenverteilung eines Feststoffes im Radienbereich von 1,5 bis 50 nm bestimmen. Eine ausführliche Darstellung der hier verwendeten Methode findet sich bei Gregg und Sing [75]. Dabei wird vorausgesetzt, daß im Katalysator nur zylindrische Poren vorliegen; zum zweiten wird die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung angenommen und der Kontaktwinkel $W = 0$, d.h. $\cos W = 1$, gesetzt.

$$\ln (P/P_S) = - 2V\sigma/r_p RT \qquad (9)$$

Die Kelvin-Gleichung besagt, daß sich bei einem bestimmten eingestellten Gasdruck und konstanter Temperatur alle Poren mit einem Radius kleiner oder gleich r_p mit flüssigem Gas (z.B. N_2) füllen. Entnimmt man die bis zu diesem Druck adsorbierte Gasmenge der Isothermen, so kann man aus der bekannten Dichte des flüssigen Gases, hier Stickstoff, das Volumen und die Oberfläche der Poren bestimmen. Man muß das so ermittelte Volumen jedoch noch um die am Rand der Pore

adsorbierten Stickstoffmoleküle korrigieren.

Ein mittlerer Porenradius eines Radienbereichs läßt sich in diesem Zusammenhang wie folgt berechnen:

$$\bar{r}_P = 2\ V_P/O_P \qquad (10)$$

V_P, O_P = Porenvolumen bzw. -oberfläche im betreffenden Radienbereich

Oberfläche und Volumen von Poren mit Radien größer als 50 nm wurden mit Hilfe eines Hg-Druckporosimeters (Carlo Erba) ermittelt. Bei diesem Verfahren wird Quecksilber mit zunehmendem Druck (P_{max} = 1500 bar) in die Poren hinein gepreßt. Wieder wird angenommen, daß nur zylinderförmige Poren vorhanden sind. Es gilt dann:

$$r_P = 2\,\sigma(\cos W)/P \qquad (11)$$

Der Kontaktwinkel W wird in diesem Fall zu 140° und die Oberflächenspannung σ zu 480 dyn/cm angesetzt.

4. Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

In diesem Abschnitt wird zunächst von der Art und Onset-Temperatur der beobachteten thermischen Effekte beim Kalzinieren bzw. Reduzieren der Feststoffe, Mischungen und Katalysatoren berichtet. Der Vergleich dieser Resultate mit Literaturdaten erfolgt erst im Rahmen der Diskussion (siehe Abschnitt 5.). Als zweites wird der Einfluß der Vorbehandlung auf die Porenstruktur der in den Synthesen eingesetzten Substanzen beschrieben. Die Aktivität und Selektivität der unterschiedlich vorbehandelten Substanzen bei der Kohlenmonoxidhydrierung wird im letzten Unterpunkt dargestellt. Wobei die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit in Arrhenius-Diagrammen graphisch verdeutlicht

wird. Die jeweils wichtigsten Versuchsbedingungen sind zum besseren Verständnis in den Ergebnistabellen mitaufgeführt.

4.1. Thermische Effekte beim Kalzinieren und Reduzieren der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren

Die hier als erstes beschriebenen Ergebnisse der TPA-Versuche mit den einzelnen Feststoffen in inerter und reduktiver Atmosphäre bildeten, wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 3.), die Grundlage für die Festlegung der weiter unten erläuterten experimentellen Bedingungen eines systematischen Vorbehandlungsprogramms (siehe Tabelle 8) für die in der Synthese eingesetzten Stoffe. Anschließend werden in diesem Abschnitt die Resultate für die Mischungen dargestellt und den Schluß dieses Punktes bilden die Daten, die bei der systematischen Vorbehandlung der beiden Katalysatoren gewonnen wurden.

Allgemein ist zu den nachfolgend dargestellten Ergebnissen zu sagen, daß sich bei einigen Versuchen in inerten Gasen für einen bestimmten Vorgang nicht gleiche Onset-Temperaturen ergaben, wenn verschiedene Gase, Aufheizgeschwindigkeiten und Zelltypen benutzt wurden. Angaben über die jeweilige Genauigkeit der Meßergebnisse wurden bereits im Abschnitt 3.3.1. gemacht. Die Resultate von Versuchen in der DSC-Zelle sind im Gegensatz zu denen in der DTA-Anordnung im folgenden nicht besonders gekennzeichnet.

Aus den entsprechenden Werten für die Einzelsubstanzen (siehe Tabelle 9), die nachfolgend genauer beschrieben werden, ergibt sich, daß die kalorimetrisch ermittelten Reduktionsgrade (siehe Abschnitt 2.3.) in der Regel kleiner sind als die gravimetrisch gewonnenen (siehe Abschnitt 3.3.1.). Diese Differenzen lassen sich dadurch erklären, daß die jeweiligen Peakflächen nicht die gesamte Reaktionswärme darstellen. Nach Durchlaufen eines Maximums wird die Reaktionsgeschwindigkeit nämlich zum Schluß so klein, daß die eigentliche Meßkurve und die zeichne-

Tabelle 8: Thermische und chemische Vorbehandlung der Einzelsubstanzen, Mischungen und Katalysatoren (systematisches Vorbehandlungsprogramm)

Reduktion mit H_2 [1]	Therm. Vorbehandlung in Ar ($\dot{V}$ = 50 Sml/min)		
	12h/300°C	12h/600°C [2]	12h/900°C [2]
12h/300°C	Fe/Mn-Kat.(1) [3] Fe/V-Kat.(7)	Fe/Mn-Kat.(3) Fe/V-Kat.(9)	Fe/Mn-Kat.(5)
12h/500°C	Fe/Mn-Kat.(2) Fe/V-Kat.(8) Mischung I,II (11,12) V_2O_5, Fe_2O_3, MnO_2 (E 1,2,3)	Fe/Mn-Kat.(4) Fe/V-Kat.(10)	Fe/Mn-Kat.(6)

1) Die Durchflußgeschwindigkeit betrug bei den meisten Versuchen ca. 21 Sml/min

2) Diese Behandlung erfolgte im Quarzreaktor

3) Syntheseserien-Nr.

risch konstruierte Basislinie nicht mehr sichtbar voneinander abweichen, d.h. dieser letzte Bereich wird zwangsläufig bei der Flächenbestimmung nicht berücksichtigt. Eine weitere Ursache für die Unterschiede zwischen den beiden Arten von Reduktionsgraden kommt bei den Versuchen mit den Mischungen und Katalysatoren hinzu, und zwar die mehr oder weniger starke gegenseitige Überschneidung von benachbarten Peaks. Daher ist bei den beiden zuletzt genannten Substanzarten, soweit es sich um Versuche in der DSC-Zelle handelt, in der Regel nur der zutreffendere gravimetrische Reduktionsgrad angegeben. Im Rahmen der DTA-Untersuchungen wurden die Umwandlungsgrade der Proben aufgrund experimenteller Schwierigkeiten (Verschlechterung der Basislinie durch den Abbau des Ofens und mangelnde Standfestigkeit der Probenbehälter) durch Wiegen (gravimetrisch) nicht bestimmt.

4.1.1. Feststoffe

Wegen des Fehlens eigener Analysen der im Verlaufe der Vorbehandlung auftretenden Wertigkeitsstufen der Metalle in den einzelnen Oxiden wurden zur Identifizierung der beobachteten thermischen Effekte neben den Gewichtsveränderungen der Proben Informationen aus der Literatur (siehe Abschnitt 1.2.1. bzw. Tabelle 1, S. 17-20) herangezogen. In einigen Fällen sind die hier dargestellten Resultate durch berechnete thermodynamische Gleichgewichtsdaten [32] ergänzt. Anhand von Ergebnissen aus exemplarisch durchgeführten Untersuchungen werden nachfolgend vier Abhängigkeiten verdeutlicht. Dies ist zunächst der Einfluß der Bedingungen der Kalzinierung auf die Onset-Temperatur der anschließenden Reduktion eines Oxids, zweitens das Verhalten von Substanzen in verschiedenartigen reduktiven Atmosphären, drittens die Auswirkung einer unterschiedlichen Herstellungsweise bzw. Struktur einer Substanz auf die Temperaturen, bei denen thermische Effekte auftreten, und schließlich der Einfluß der Höhe des Partialdrucks von Sauerstoff im Versuchsgas auf die Onset-Temperatur der thermischen Zersetzung von Oxiden.

Eisenoxid

Bis 1100°C findet in inerter Atmosphäre nur eine Änderung der Kristallstruktur statt, und zwar geht γ-Fe_2O_3 (kubisch dichtest) bei ca. 450°C in α-Fe_2O_3 (rhomboedrisch) über. Die genauen Temperaturwerte aus den einzelnen Versuchen sind aus Tabelle 9a zu ersehen. Die Bildung von Fe_3O_4 wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht festgestellt.

In Wasserstoff verläuft die Reduktion von Fe_2O_3 zu metallischem Eisen in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen endotherm. Die Onset-Temperatur des dazugehörigen Peaks steigt mit zunehmender Temperungstemperatur von 393°C auf 425°C. Während in den DSC-Thermogrammen nur ein "Reduktionspeak" zu beobachten ist, tritt in einem DTA-Thermogramm ein Doppelpeak auf (siehe Abschnitt 5.2.1.). Im letzteren Thermogramm können auch endotherme, reversible Umwandlungen des elementaren Eisens festgestellt werden. Bei ca. 763°C (Curietemperatur) geht α-Eisen (ferromagnetisch) in β-Eisen (paramagnetisch) über und bei etwa 920°C wandelt sich β-Fe (kubisch innenzentriert) in das thermodynamisch stabilere γ-Fe (kubisch flächenzentriert) um.

Auch unterhalb der Onset-Temperatur des "Reduktionspeaks", nämlich bei rund 335°C, kann in Wasserstoff nach 48 Stunden isothermer Fahrweise die Bildung von metallischem Eisen beobachtet werden (gravimetrischer Reduktionsgrad = 99%). Bei den anderen Versuchen wird ebenfalls eine vollständige Reduktion erzielt (gravimetrischer Reduktionsgrad = 100%). Die entsprechenden kalorimetrisch bestimmten Reduktionsgrade liegen dagegen nur zwischen 80 und 90% (siehe Tabelle 9a).

In Kohlenmonoxid ist die Reduktion von Fe_2O_3 exotherm. Die Onset-Temperatur des dazugehörigen Peaks beträgt 321°C und ist somit um über 50°C kleiner als diejenige, die unter vergleichbaren Bedingungen in Wasserstoff bestimmt wurde. Beim weiteren Aufheizen läuft ab 432°C (Onset-Temperatur) die unerwünschte Boudouard-Reaktion am gebildeten Eisen ab.

Tabelle 9a: Verhalten des Eisenoxids bei der thermischen bzw. chemischen Behandlung

Versuchs-Nr.	1[3]	2	3	4	5	6	7
Therm. Behandlung				4)	4)		
Gas	He	N_2	N_2			Ar	Ar
$\dot{V}$[1] [Sml/min]	10	50	50			50	50
Hr[2] [°C/min]	10	22	20			11	11
$T_{Versuchsende}$ [°C]	1100	680	275			645	650
Onset-Temp. [°C]							
γ-Fe_2O_3 → α-Fe_2O_3 (exo.)	430	462	-			445	446
Reduktion							
Gas	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	CO
$\dot{V}$[1] [Sml/min]	11	50	50	50	50	40	50
Hr[2] [°C/min]	10	21	20	20	20	10	11
$T_{Versuchsende}$ [°C]	1100	670	645	640	335[5]	645	555
Onset-Temp. [°C]							
Fe_2O_3 → Fe (endo./exo.)	425 (556)[6]	406	397	393	-	374	321
α-Fe → β-Fe (endo./rev.)	763	-	-	-	-	-	-
β-Fe → γ-Fe (endo./rev.)	920	-	-	-	-	-	-
Reduktionsgrad							
kalorimetrisch best.	-	82	83	83	-	89	-
gravimetrisch best.	-	100	100	100	99	-	-
CO-Behandlung	7)	7)	7)	7)	7)		
$\dot{V}$[1] [Sml/min]						50	50[8]
Hr[2] [°C/min]						10	11
$T_{Versuchsende}$ [°C]						560	555
C-Abscheidung							
Start-Temp. [°C]						330	-
Onset-Temp. [°C]						476	432

1) Strömungsgeschwindigkeit des Meßgases
2) Aufheizgeschwindigkeit der Probe
3) Versuch in der DTA-Zelle
4) Keine thermische Behandlung vor der Reduktion
5) Versuchsdauer: ≈ 48 h
6) Doppelpeak
7) Keine CO-Behandlung nach der Reduktion
8) Diese CO-Behandlung ist identisch mit der Reduktion

Behandelt man eine zuvor mit Wasserstoff reduzierte Probe mit Kohlenmonoxid (siehe Tabelle 9a/Versuch 6), so liegt die Onset-Temperatur der Kohlenstoffbildung deutlich höher, d.h. bei 476°C. Die erste eindeutige Abweichung der Meßkurve von der Basislinie (Start-Temperatur) wird aber schon bei 330 ± 5°C beobachtet. Nach den CO-Behandlungen war die gravimetrische Bestimmung des Reduktionsgrades der beiden betreffenden Proben wegen des abgeschiedenen Kohlenstoffs nicht möglich.

Manganoxid

Manganoxid spaltet beim Aufheizen bis 1100°C sowohl in Inertgas, als auch in Luft in zwei Stufen ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ und $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$) Sauerstoff ab. Diese beiden Reaktionen sind endotherm und in Luft ist die zweite reversibel. Parallel zum Sauerstoffanteil des benutzten Gases steigen außerdem die Onset-Temperaturen der dazugehörigen Peaks an (siehe Tabelle 9b). So beträgt die Temperatur für die erste Stufe in Argon (p_{O_2} = 2 Vpm) 585 ± 2°C und für dieselbe in Luft (p_{O_2} = 20 - 21 Vol.%) 623°C; die entsprechenden Werte für die zweite Reaktion sind 842°C bzw. ca. 935°C. Die mit Hilfe von thermodynamischen Daten [32] berechneten Gleichgewichtsdrucke von Sauerstoff für die erste Zersetzungsstufe liegen sowohl bei 585°C als auch bei 623°C (p_{O_2} = 287 bzw. 607 bar) deutlich über den entsprechenden Werten der jeweiligen Versuchsgase (siehe oben). Die freie Enthalpie (ΔG) ist somit in beiden Fällen negativ.

MnO_2 wird in Wasserstoff beim Aufheizen bis 1000°C nur zum MnO reduziert. Dies zeigen sowohl die bei den Versuchen erzielten jeweiligen Reduktionsgrade (siehe Tabelle 9b), als auch thermodynamische Berechnungen. Der Gleichgewichtspartialdruck von H_2O bei 1000°C für die Reaktion $MnO + H_2 \rightarrow Mn + H_2O$ beträgt nämlich $1{,}2 \times 10^{-11}$ bar und ist somit wesentlich kleiner als der H_2O-Partialdruck im benutz-

Tabelle 9b: Verhalten des Manganoxids bei der thermischen bzw. chemischen Behandlung

Versuchs-Nr.	1[3]	2[3]	3[3]	4[3]	5[3]	6	7	8	9
Therm. Behandlung									
Gas	Ar	Ar	Ar	He	Luft	Ar	Ar	Ar	Ar
$\dot{V}$[1] [Sml/min]	6,3	6,3	6,3	10	8,6	50	50	50	50
Hr[2] [°C/min]	10	10	10	10	10	10	10	11	11
$T_{Versuchsende}$ [°C]	1050	735	220	1100	990	480	495	490	515
Onset-Temp. [°C]									
$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (endo.)	586	583	-	568	623	-	-	-	-
$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (endo.)	842	-	-	800	935[4]	-	-	-	-
Reduktion		5)		6)	6)				
Gas	H_2	H_2	H_2			H_2	H_2	CO	CO
$\dot{V}$[1] [Sml/min]	6,9	6,9	6,9			30	30	50	30
Hr[2] [°C/min]	10	10	10			10	10	10	11
$T_{Versuchsende}$ [°C]	970	990	990			500	660	650	630
Onset-Temp. [°C]									
$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (exo.)	-	-	319			-	-	-	-
$MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ (exo.)	-	-	-			-	-	272	271
$MnO_2 \rightarrow MnO$ (exo.)	-	-	-			301	297	-	-
$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (exo.)	-	355	352			-	-	-	-
$Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ (exo.)	453	520	460			-	-	300	-
Reduktionsgrad[7]									
kalorimetrisch best.	-	-	-			91	-	-[8]	-
gravimetrisch best.	-	-	-			88	100	87	79

1) Strömungsgeschwindigkeit des Meßgases

2) Aufheizgeschwindigkeit der Probe

3) Versuch in der DTA-Zelle

4) Reversibler Peak

5) Schlechte Basislinie

6) Keine Reduktion nach der thermischen Behandlung

7) Bezogen auf die Bildung von MnO

8) Peak wurde nicht voll erfaßt

ten Wasserstoff (5×10^{-6} bar), d.h. das ΔG für diese Reaktion ist unter den hier gewählten Bedingungen positiv. Die Bildung von MnO ist unabhängig von der Art des Ausgangsoxids immer exotherm. Nur die dazugehörigen Reaktionsenthalpien unterscheiden sich erheblich. So betragen die Standardbildungsenthalpien (ΔH°_{298}) für die jeweilige Stufe des Reaktionssystems $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$: -85,6 ; -16,9 bzw. -3,3 kJ/mol. Aus diesen Zahlen folgt, daß der überwiegende Teil der gesamten Reduktionswärme von der Umwandlung des MnO_2 zum Mn_2O_3 geliefert wird. Die Onset-Temperatur der Reduktion des MnO_2 liegt bei ca. 300°C (siehe Tabelle 9b). Dieser Vorgang wird in den Thermogrammen der verschiedenen Versuche in Form von mehreren (maximal drei) sich mehr oder weniger überlappenden Peaks sichtbar (siehe Abbildungen 5 und 6) und scheint somit stufenweise abzulaufen. Während in den DSC-Thermogrammen nur die Onset-Temperatur des gesamten Vorgangs, d.h. die des ersten Schrittes, meßbar ist, gestattet das höhere Auflösungsvermögen der DTA-Zelle die Bestimmung dieser Temperatur für alle drei Stufen. Allerdings läßt sich die Onset-Temperatur der dritten Stufe nicht so genau ermitteln, wie die der anderen beiden, da es sich in diesem Fall um einen sehr kleinen und flachen Peak handelt (siehe Abbildung 5).

Auch in Kohlenmonoxid wird MnO_2 beim Aufheizen bis 650°C nur bis zum MnO reduziert. Bezogen auf dieses Endprodukt liegt der Reduktionsgrad von zwei Proben bei ca. 80 bzw. ca. 90%. Im Falle von Kohlenmonoxid betragen die Standardbildungsenthalpien (ΔH°_{298}) für die einzelnen Stufen der Reaktionsfolge $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$: -106,1 ; -23,8 bzw. -17,1 kJ/mol. Diese Werte sind deutlich größer als die entsprechenden für Wasserstoff, und dies trifft in besonderem Maße für den Fall des letzten Schrittes zu. Die Onset-Temperatur des Peaks für die Reduktion des MnO_2 beträgt 271 ± 1°C und ist somit ca. 30°C kleiner als diejenige, die unter ähnlichen Bedingungen in Wasserstoff gemessen wurde. Die Bildung von elementarem Kohlenstoff wurde bei den Versuchen in CO-Atmosphäre nicht beobachtet.

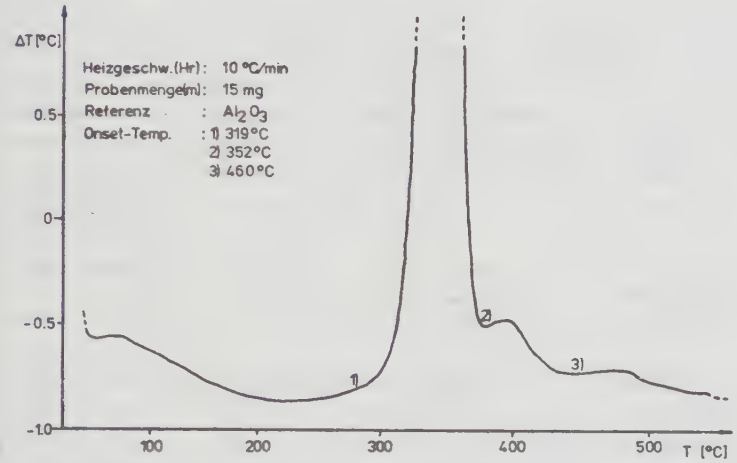


Abbildung 5: DTA-Thermogramm der H_2-Behandlung von MnO_2

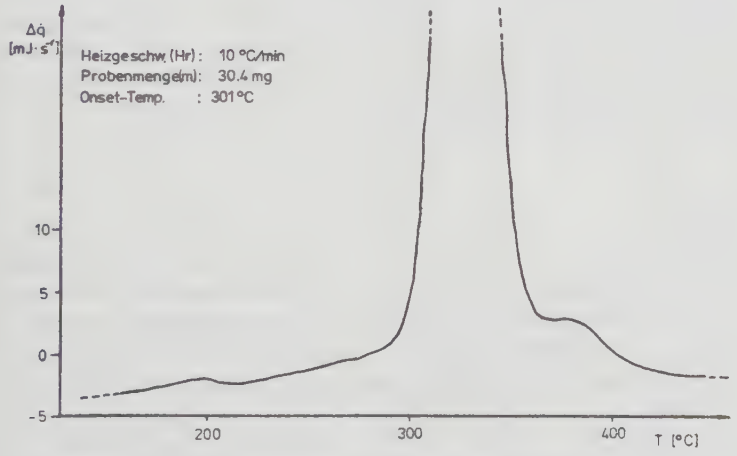


Abbildung 6: DSC-Thermogramm der H_2-Behandlung von MnO_2

Vanadiumoxid

In inerter Atmosphäre beim Aufheizen bis 527°C bzw. beim Verweilen bei 495°C erfährt Vanadiumpentoxid nur einen geringen Verlust an Sauerstoff, d.h. bezogen auf V_2O_4 beträgt der Umwandlungsgrad nach 6 Stunden isothermer (T = 495°C) Fahrweise ca. 15%. Die Bildung von V_2O_4 durch thermische Zersetzung von V_2O_5 ist thermodynamisch erst ab ca. 600°C möglich, denn bei dieser Temperatur erst übertrifft der Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff (p_{O_2} = 7,2 x 10^{-6} bar) den O_2-Partialdruck im Inertgas (p_{O_2} = 2 x 10^{-6} bar), d.h. das ΔG für die Reaktion $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 + 1/2\ O_2$ ist ab 600°C negativ. Der kleine endotherme Peak (Onset-Temperatur = 276°C) wird daher der Bildung eines nicht stöchiometrischen Vanadiumoxids (V_2O_{5-x} / $0 < x < 1$) zugeordnet (siehe Tabelle 9c).

Die weitergehende Reduktion des Vanadiumoxids in Wasserstoff erfolgt exotherm (Onset-Temperatur = 460°C). Bezogen auf die Bildung von V_2O_3 beträgt der erzielte Reduktionsgrad ca. 100%. Thermodynamische Berechnungen ergeben, daß die Umwandlung von V_2O_3 in elementares Vanadium mittels Wasserstoff (1 bar) Temperaturen, die weit über 1000°C liegen, erfordert, denn bei 1000°C beläuft sich der Gleichgewichtsdruck des Wassers für die Reaktion $V_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2V + 3H_2O$ auf 6,6 x 10^{-12} bar und liegt somit deutlich unter der Verunreinigung des benutzten Wasserstoffs durch Wasser (p_{H_2O} = 5 x 10^{-6} bar).

Zinkoxid

In inertem Gas ist ZnO bis 1060°C stabil. Beim Aufheizen in Wasserstoff bis 645°C wird das Oxid nur teilweise reduziert, d.h. bezogen auf die Bildung von elementarem Zink beträgt der Reduktionsgrad nur etwa 11% (siehe Tabelle 9c). Der endotherme Peak (Onset-Temperatur = 534 ± 10°C) entspricht daher vermutlich der Bildung eines nicht stöchiometrischen Zinkoxids (ZnO_{1-x} / $0 < x < 1$). Die Bildung von metallischem Zink mittels Wasserstoff (P = 1 bar) ist in diesem Tempera-

Tabelle 9c: Verhalten des Vanadiumoxids, Zinkoxids, Kupferoxids und Kaliumkarbonats bei der thermischen bzw. chemischen Behandlung

Substanz	V_2O_5	ZnO		CuO				K_2CO_3
Versuchs-Nr.	1	1 [3]	2	1 [3]	2	3	4	1
Therm. Behandlung						4)	4)	
Gas	Ar	He	Ar	He	Ar			Ar
$\dot{V}$ [1] [Sml/min]	50	10	46	10	50			50
Hr [2] [°C/min]	11	10	10	10	11			10
$T_{Versuchsende}$ [°C]	527	1060	650	1080	645			660
Onset-Temp. [°C]								
$V_2O_5 \rightarrow V_2O_{5-x}$ (endo.)	276 [5]							
$-H_2O$ (endo.)	-	-	-	-	-			75
Strukturumwandlung (reversibel/endo.)	-	-	-	-	-			383
Reduktion								
Gas	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2
$\dot{V}$ [1] [Sml/min]	30	11	48	11	40	50	50	40
Hr [2] [°C/min]	11	10	10	10	11	27	26	10
$T_{Versuchsende}$ [°C]	575	630	645	1050	645	245	275	650
Onset-Temp. [°C]								
$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$ (exo.)	460							
$ZnO \rightarrow ZnO_{1-x}$ (endo.)		524	544					
$CuO \rightarrow Cu$ (exo.)				282	225 [6]	204 [6]	201 [6]	
$-H_2O$ (endo.)	-	-	-	-	-	-	-	67
Strukturumwandlung (reversibel/endo.)	-	-	-	-	-	-	-	389
Reduktionsgrad								
kalorimetrisch best.	103 [7]	-	-	-	94	92	- [8]	-
gravimetrisch best.	97	-	11 [9]	100	100	100	97	-
CO-Behandlung	10)	10)		10)		10)	10)	
$\dot{V}$ [1] [Sml/min]			50		50			50
Hr [2] [°C/min]			10		10			10
$T_{Versuchsende}$ [°C]			665		660			660

1) Strömungsgeschwindigkeit des Meßgases 2) Aufheizgeschwindigkeit der Probe
3) Versuch in der DTA-Zelle 4) Keine therm. Behandlung vor der Reduktion
5) 6 h isotherm bei 495°C; grav. Reduktionsgrad bezogen auf V_2O_4: 15%
6) Doppelpeak 7) Bezogen auf die Bildung von V_2O_3 8) Peak wurde nicht voll erfaßt 9) Bezogen auf die Bildung von Zn 10) Keine CO-Behandlung nach der Reduktion

turbereich, thermodynamisch betrachtet, auch nicht möglich, denn bei 540°C weist der Gleichgewichtsdruck des Wassers für die Reaktion $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$ einen Wert von $1,7 \times 10^{-12}$ bar auf, der damit deutlich kleiner ist als der entsprechende H_2O-Partialdruck in der Atmosphäre über der Probe (5×10^{-6} bar). Eine anschließende Behandlung mit Kohlenmonoxid bis 665°C (siehe Tabelle 9c, Versuch 2) hat keine meßbare Weiterreduktion zur Folge. Die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff war nicht zu beobachten.

Kupferoxid

Auch Kupferoxid zersetzt sich in inerter Atmosphäre beim Erhitzen bis 1080°C nicht merklich (keine Farbveränderung).

Mittels Wasserstoff kann dem Oxid schon durch Aufheizen auf ca. 250°C (siehe Tabelle 9c) vollständig der Sauerstoff entzogen werden (gravimetrischer Reduktionsgrad = 100%). Die Onset-Temperatur dieser exothermen Reduktion beträgt etwas mehr als 200°C und steigt an, wenn die Endtemperatur der vorangehenden thermischen Behandlung größer wird (siehe Tabelle 9c). Der in den DSC-Thermogrammen zu beobachtende Doppelpeak weist auf eine zweistufige Reaktion hin.

Das Verhalten des Kupfers (keine Änderung von Gewicht und Farbe) bei der nachfolgenden CO-Behandlung bis 660°C (siehe Tabelle 9c, Versuch 2) schließt das Auftreten der Boudouard-Reaktion für diesen Bereich aus.

Kaliumkarbonat

Kaliumkarbonat wurde in inertem Gas nur bis 660°C aufgeheizt, so daß die Zersetzungstemperatur von 847°C [34] nicht erreicht wurde. Das von dem hygroskopischen Karbonat aus der Luft aufgenommene Wasser wird bei ca. 75°C (Onset-Temperatur des dazugehörigen endothermen Peaks) wieder abgegeben. Bei 383°C tritt als zweiter Effekt noch eine reversible, endotherme Umwandlung

der Kristallstruktur auf.

In Wasserstoff kann beim Erhitzen bis 650°C keine meßbare Reduktion des K_2CO_3 festgestellt werden. Die hier beobachteten Effekte sind die gleichen wie bei der vorangegangenen rein thermischen Behandlung. Allerdings differieren die einander entsprechenden Onset-Temperaturen um ein paar Grad (siehe Tabelle 9c).

Auch durch die anschließende Behandlung des Karbonats mit Kohlenmonoxid bis 660°C wird keine Reduktion desselben erreicht. Die Bildung von elementarem Kohlenstoff war nicht feststellbar.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Erläuterung des systematischen Vorbehandlungsprogramms

Von den untersuchten reinen Feststoffen sind Fe_2O_3, ZnO und CuO bis 1000°C in inerter Atmosphäre stabil. Mangandioxid dagegen spaltet beim Aufheizen bis 1000°C in zwei getrennten Stufen Sauerstoff ab ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$). Die Onset-Temperaturen dieser beiden Zersetzungsreaktionen steigen dabei mit zunehmendem O_2-Gehalt der Atmosphäre über der Probe. V_2O_5, das bei 690°C flüssig wird, erfährt ab ca. 300°C bei der rein thermischen Behandlung einen geringen Verlust an Sauerstoff. Die Bildung des stöchiometrischen V_2O_4 ist aber erst ab ca. 600°C thermodynamisch möglich. Aufgrund der vorstehenden Ergebnisse wurden die Endtemperaturen der TPA-Versuche in inertem Gas für das bereits erwähnte Vorbehandlungsprogramm (siehe Tabelle 8, S. 80) wie folgt festgelegt. Als erstes und unterstes Temperaturniveau wurde 300°C gewählt. Bis zu dieser Temperatur sind keine anderen Effekte zu erwarten als die Abspaltung von eventuell vorhandenem Wasser und ein geringer O_2-Verlust im Falle des Vanadiumpentoxids. Beim Aufheizen bis 600°C entsteht aus dem MnO_2 das Mn_2O_3 und die Bildung von V_2O_4 aus dem V_2O_5 wird möglich. Durch Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf den dritten und

letzten Wert, nämlich 900°C, kommen als zusätzlich auftretende Effekte noch die Umwandlung von Mn_2O_3 in Mn_3O_4, das Schmelzen des V_2O_5 und das Schmelzen bzw. Zersetzen des Kaliumkarbonats hinzu. Die Verweildauer bei der jeweiligen Endtemperatur wurde in Anlehnung an die eigene Diplomarbeit [15] auf 12 Stunden festgesetzt. Die Entscheidung darüber, welche Substanzen bei welcher Temperatur thermisch behandelt werden sollten bzw. wurden, wird weiter unten erläutert.

Von den Oxiden wird in Wasserstoff nur das des Eisens und das des Kupfers unterhalb von 1000°C zum Metall reduziert. Für das MnO_2, Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 endet der Sauerstoffentzug unter diesen Bedingungen beim MnO und für das V_2O_5 oder V_2O_4 beim V_2O_3. Das Zinkoxid kann unterhalb von 650°C (max. Versuchstemperatur) mittels Wasserstoff nur zu einem geringen Teil reduziert werden. Die vorstehend genannten erzielbaren Endprodukte (Fe, Cu, MnO, V_2O_3 und ZnO) bilden die Bezugspunkte für die Berechnung der jeweils erreichten Reduktionsgrade (siehe Abschnitte 2.3. und 3.3.1.). Die Onset-Temperaturen der Peaks für die Reduktion der Oxide liegen, abgesehen vom ZnO, alle unter 500°C (Fe_2O_3: 374 - 425°C; MnO_2: 297 - 319°C; V_2O_5: 460°C; CuO: 201 - 282°C). K_2CO_3 wird unterhalb seiner Zersetzungstemperatur (847°C) bis 650°C (max. Versuchstemperatur) nicht von Wasserstoff angegriffen. Unter Berücksichtigung der vorstehenden Daten wurden nun die beiden Endtemperaturen der TPA-Versuche in Wasserstoff für das Vorbehandlungsprogramm (siehe Tabelle 8, S. 80) ausgewählt. Die niedrigere Temperatur sollte möglichst nicht unterhalb der späteren Synthesetemperatur liegen, um unter Synthesebedingungen eine wesentlich weitergehende Reduktion der jeweiligen Probe zu vermeiden. Die erste Temperatur beträgt daher 300°C. Bei dieser Temperatur werden CuO und MnO_2 schnell , Fe_2O_3 und V_2O_5 dagegen nur langsam reduziert. Die zweite Temperatur (500°C) liegt oberhalb der Onset-Temperaturen aller Reduktionsvorgänge mit Ausnahme des beim ZnO. Die Reduktion von Fe_2O_3, MnO_2, V_2O_5 und CuO zu den oben erwähnten Endprodukten sollte bei 500°C folglich möglich sein. Um ein weitgehend vollständiges Ablau-

fen dieser Reaktionen zu erreichen, wurde die Verweildauer bei den beiden Endtemperaturen ebenfalls auf 12 Stunden festgelegt. Von den Einzelsubstanzen wurden nur die wichtigsten, d.h. die Hauptkomponenten der in dieser Arbeit untersuchten FT-Kontakte (Fe_2O_3, MnO_2 und V_2O_5), systematisch vorbehandelt. Da diese Feststoffe allein als Vergleichssubstanzen für die beiden Katalysatoren benutzt wurden, erfolgte ihre Vorbehandlung nur unter bestimmten, stets gleichen (Standard-)Bedingungen ($T_{Kalz.}$ = 300°C und $T_{Red.}$ = 500°C). Was das Mangandioxid anbetrifft, so wurde neben dem Produkt der Firma Riedel-de Haën zusätzlich das weniger Eisen enthaltende MnO_2 der Firma Baker (siehe Abschnitt 3.2.) standardmäßig vorbehandelt. Die Ergebnisse der Experimente im Rahmen des Vorbehandlungsprogramms sind weiter unten dargestellt (siehe Tabelle 11, S. 108).

Beim Aufheizen der reduzierten Feststoffe in Kohlenmonoxid bis maximal 665°C wurde das Ablaufen der Boudouard-Reaktion nur am Eisen beobachtet. Neben dem Wasserstoff kam beim Eisen- und Manganoxid auch CO als Reduktionsmittel zum Einsatz. Dabei zeigte sich, daß mit Kohlenmonoxid der Sauerstoff den Oxiden bei deutlich tieferen Temperaturen (ΔT = 50 bzw. 30°C) entzogen werden kann (siehe Abschnitt 5.2.2.).

Systematisch vorbehandeltes Fe_2O_3, MnO_2 und V_2O_5

Da die maximale Temperatur während der thermischen Behandlung dieser Feststoffe, wie bereits erwähnt, 300°C betrug, konnte in inerter Atmosphäre nur die Zersetzung des V_2O_5 zum nicht stöchiometrischen V_2O_{5-x} ($0 < x < 1$) festgestellt werden. Die Onset-Temperatur des dazugehörigen Peaks lautet wie bei dem bereits beschriebenen Versuch 276°C (vgl. Tabelle 9c, S. 89) und der Umwandlungsgrad, bezogen auf V_2O_4, liegt bei 11%. Die Oxide des Eisens und des Mangans weisen dagegen nach der Temperung keinen meßbaren Gewichtsverlust auf.

Die Onset-Temperatur der Reduktion des 12 h kalzinierten Fe_2O_3 beträgt 352°C und liegt somit rund 20°C tiefer als der Wert aus einem in etwa vergleichbaren reinen (keine isotherme Phase) TPA-Versuch (siehe Tabelle 9a: 6. Versuch). Die Umwandlung in elementares Eisen ist unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nahezu vollständig (gravimetrischer Reduktionsgrad = 99%). Die Start-Temperatur der Boudouard-Reaktion in reinem CO (P = 1 bar) wurde nach Abschluß der Synthesen (siehe Abschnitt 4.3.1.) durch das Aufheizen der Probe bis 445°C bestimmt. Sie lautet 354 ± 5°C und ist somit um ca. 25°C größer als die entsprechende Temperatur aus dem bereits erwähnten reinen TPA-Versuch. Die gleichzeitig ermittelte Aktivierungsenergie der C-Abscheidung beträgt 162 ± 1 kJ/mol.

Die Reduktion der beiden MnO_2-Sorten in Wasserstoff erfolgte bei 282°C (Riedel-de Haën) bzw. 389°C (Baker) (siehe Abschnitte 4.2.1. und 5.2.2.). Der auf die Bildung von MnO bezogene Reduktionsgrad (gravimetrisch bestimmt) beträgt für das Produkt von Baker 111% , d.h. aus diesem MnO_2 ist ein nicht stöchiometrisches Manganoxid entstanden (MnO_{1-x} (O < x < 1)).

Der Peak für die Reduktion des V_2O_5 zum V_2O_3 mittels Wasserstoff hat eine Onset-Temperatur von 461°C. Dieser Wert stimmt mit dem aus dem entsprechenden reinen TPA-Versuch (460°C) gut überein. Das gleiche gilt für den Reduktionsgrad, denn dieser liegt in beiden Fällen bei rund 100%. Die Überprüfung des Probengewichtes nach 8 Stunden ergab, daß bereits zu diesem Zeitpunkt die Bildung des V_2O_3 abgeschlossen war. Beim nachfolgenden temperaturprogrammierten Aufheizen des V_2O_3 unter Kohlenmonoxid (P = 1 bar) bis 500°C konnte im dazugehörigen Thermogramm kein exothermer Peak (Boudouard-Reaktion) beobachtet werden. Eine Gewichtszunahme der Probe wurde nach der CO-Behandlung ebenfalls nicht festgestellt.

4.1.2. Mischungen

Nachfolgend werden die thermischen Effekte beschrieben, die beim temperaturprogrammierten Aufheizen der drei verschieden zusammengesetzten Feststoffmischungen (siehe Abschnitt 3.2.) in inerter bzw. reduktiver Atmosphäre beobachtet wurden. Aus den Tabellen 10a und b sowie 11 können außer den Meßergebnissen auch die wichtigsten experimentellen Bedingungen und die jeweils entsprechenden Daten der Einzelsubstanzen zu Vergleichszwecken entnommen werden. Zunächst sind in diesem Abschnitt die Resultate der reinen TPA-Versuche (keine isotherme Phase) mit den ungepreßten Proben nach Mischungstyp geordnet dargestellt. Bei den Mischungen I und III schließen sich dann jeweils die Meßwerte der Experimente mit den gepreßten Proben (siehe Abschnitt 3.2.) an, und schließlich werden bei Mischung I und II die Daten aufgeführt, die bei der systematischen Vorbehandlung der ungepreßten und später in der Synthese eingesetzten Chargen gewonnen wurden. In dem letzteren Fall wurde auf das Pressen der Proben verzichtet, weil es, wie die Ergebnisse der betreffenden Messungen weiter unten zeigen, keinen signifikanten Einfluß hat. Da auch die Mischungen I und II nur als Vergleichssubstanzen für die Katalysatoren dienten, wurden sie ebenso wie die Hauptkomponenten bloß standardmäßig vorbehandelt (siehe Tabelle 8, S. 80).

Die ungepreßten Mischungen wurden in der DSC-Zelle und die gepreßten in der DTA-Zelle untersucht. Da DTA-Thermogramme eine wellige Basislinie aufweisen, sind kleine Effekte (K_2CO_3: Abspaltung von H_2O, CuO: Reduktion, Fe: Änderung der Modifikation, Mn_2O_3: Thermische Zersetzung zum Mn_3O_4) bei den TPA-Versuchen mit den Mischungen oft nicht deutlich sichtbar bzw. deren Onset-Temperaturen schwer zu bestimmen, und zwar besonders, wenn es sich um flache Peaks handelt. Die angegebenen Reduktionsgrade beziehen sich auch hier auf die Bildung der folgenden Endprodukte: Fe, MnO, ZnO, Cu und K_2CO_3 (vgl. Abschnitt 4.1.1.).

Die Zuordnung von Reaktionen zu den beiden exothermen Effekten, die bei der Behandlung der Mischungsproben mit Kohlenmonoxid in einigen Thermogrammen beobachtet werden können (siehe Abbildungen 7 und 8), geschieht aufgrund von Angaben aus der Literatur (siehe Abschnitt 1.2.1.), die eine gewisse Bestätigung durch die weiter unten erläuterten entsprechenden Meßergebnisse dieser Arbeit finden. Wie bereits geschildert, ergaben unter anderem die Untersuchungen von Unmuth et al. [30], daß beim temperaturprogrammierten Aufheizen eines eisenhaltigen Katalysators zuerst die Bildung von Eisencarbid und dann die von elementarem Kohlenstoff abläuft, wobei der erste Effekt klein im Vergleich zum zweiten ist. Außerdem ist gegenüber der Abscheidung von Kohlenstoff die Entstehung von Fe_xC durch die Menge des vorhandenen Eisens begrenzt.

Mischung I (69,9% MnO_2 / 16,2% Fe_2O_3 / 5% ZnO / 2 % K_2CO_3 / 0,98% CuO / 2,3% SiO_2)

Bei den reinen TPA-Versuchen in Inertgasatmosphäre hat der kleine endotherme Peak für die Wasserabspaltung von $K_2CO_3 \cdot x\ H_2O$ eine Onset-Temperatur von 78 bzw. 79°C (siehe Tabelle 10a). Diese Werte stimmen gut mit dem für reines $K_2CO_3 \cdot x\ H_2O$ (75°C) überein. Die Zersetzungstemperatur des MnO_2 in der ungepreßten Mischung von 557°C liegt um ca. 10° unter der entsprechenden Temperatur der Reinsubstanz.

Die Reduktion des CuO mittels Wasserstoff zum Cu wird durch einen sehr kleinen Doppelpeak in den dazugehörigen Thermogrammen sichtbar (Onset-Temperatur = 206 bzw. 184°C). Wie die Zersetzungstemperatur bei Versuch 1, so liegt auch die Reduktionstemperatur des MnO_2 (285°C) in Versuch 2 um ca. 10° unter dem betreffenden Wert für die Reinsubstanz. Die Umwandlung des Fe_2O_3 der Mischung I in Fe erfolgt bei etwa derselben Temperatur (381 bzw. 375°C) wie die der Einzelsubstanz.

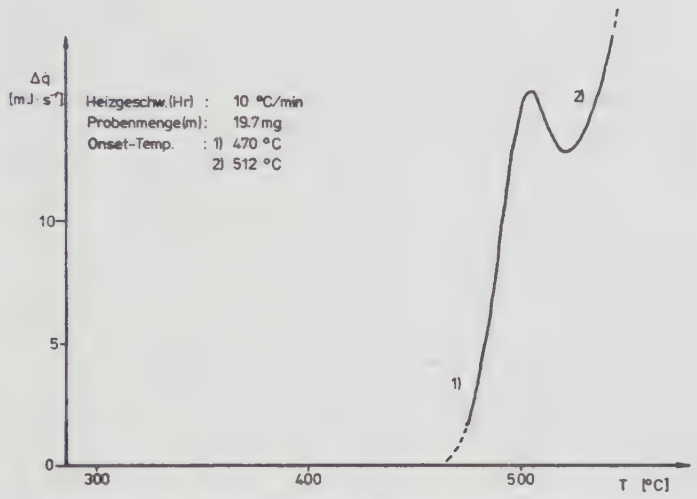


Abbildung 7: DSC-Thermogramm der CO-Behandlung der Fe/Mn-Mischung I

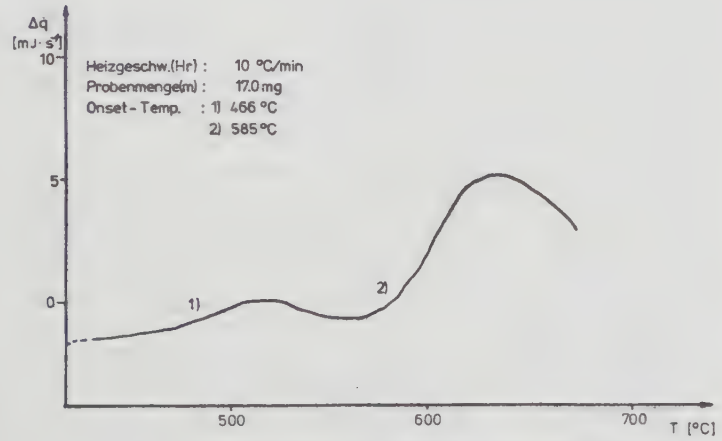


Abbildung 8: DSC-Thermogramm der CO-Behandlung der Fe/Mn-Mischung II

Tabelle 10a: Verhalten der Fe/Mn-Mischungen I, II bei der thermischen bzw. chemischen Behandlung

Fe/Mn-Mischung	I					II		Reinsubs.	
Preßdruck [kp/cm^2]	0		38,2	76,3	127,2	0		(Vergl.-	
Versuchs-Nr.	1	2	1[1)]	1[1)]	1[1)]	1	2	wert)	
Therm. Behandlung									
Gas	Ar	Ar	He	He	He	Ar	Ar	Ar	(He)[1)]
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	50	50	9,7	10	10	50	50	50	(10)
$T_{Versuchsende}$[3)] [°C]	650	490	1100	1100	1080	490	490	500	(1100)
Onset-Temp. [°C]									
$-H_2O$ (endo.)	78	79	-	-	-			75	(-)
$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (endo.)	557	-	543	548	552	-	-	-	(568)
$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (endo.)	-	-	-[4)]	811	804	-	-	-	(800)
Reduktion (Gas: H_2)									
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	40	40	15,3	10,4	12,7	40	40	30	(11)
$T_{Versuchsende}$[3)] [°C]	650	650	1100	1090	1080	650	645	660	(1100)
Onset-Temp. [°C]									
$CuO \rightarrow Cu$ (exo.)	206[5)]	184	-	-	-			225[5)]	(282)
$MnO_2 \rightarrow MnO$ (exo.)	-	285	-	-	-	301	303	297	(-)
$Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ (exo.)	342	-	-	-	-	-	-	-	(352)
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ (endo.)	381	375	559[5)]	601[5)]	600[5)]	384	390	374	(425)[5)]
Zersetzung v. K_2CO_3 (endo.)	-	-	890	911	903			-	(-)
CO-Behandlung			6)	6)	6)				
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	50	50				50	50	50	(-)
$T_{Versuchsende}$[3)] [°C]	660	666				642	675	560	(-)
Carbidbildung									
Start-Temp. [°C]	377	369				382	376	-	(-)
Onset-Temp. [°C]	470	467				478	466	-	(-)
C-Abscheidung									
Onset-Temp. [°C]	512	512				591	585	476	(-)

1) Versuch in der DTA-Zelle 2) Strömungsgeschwindigkeit des Meßgases
3) Heizgeschwindigkeit = 10 - 11°C/min 4) Die Angabe eines Wertes ist hier nicht möglich, da an der betreffenden Stelle im Thermogramm ein Sprung in der Basislinie ist 5) Doppelpeak 6) Keine CO-Behandlung nach der Reduktion

Bei der CO-Behandlung der ungepreßten Mischung kann man, wie bereits erwähnt, zwei ineinander übergehende exotherme Peaks in den dazugehörigen Thermogrammen beobachten (siehe Abbildung 7). Die Start-Temperatur der Carbidbildung beträgt je nach Probe 377 bzw. 369 ± 10°C. Die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion (512°C) ist bei Mischung I deutlich größer als bei reinem Eisen (476°C). Der dabei abgeschiedene Kohlenstoff ist nach den Versuchen auf den Proben klar zu erkennen.

Bei den Versuchen mit den verschieden stark gepreßten Proben der Mischung I unter Inertgas ist aus den oben erwähnten Gründen kein Peak für die Wasserabspaltung von K_2CO_3 x H_2O in den Thermogrammen festzustellen. Was nun die zweistufige Zersetzung des MnO_2 anbetrifft, so weichen wie bei der ungepreßten Mischung die Onset-Temperaturen für die erste Stufe (543 - 552°C) im Vergleich zum Wert für die Reinsubstanz (568°C) nach unten ab. Bei der zweiten Stufe ist dies nicht der Fall (siehe Tabelle 10a). Der angewandte Preßdruck hat hier keinen signifikanten Einfluß.

Wie für die zuvor erwähnte Abspaltung von Wasser in Inertgas, konnte in den Thermogrammen der Reduktionsversuche weder für die Bildung von Cu aus CuO noch für die schwach exotherme Umwandlung des Mn_3O_4 in MnO (vgl. Abschnitt 4.1.1.) ein entsprechender Peak beobachtet werden. Im Vergleich zur Reinsubstanz ist die Reduktionstemperatur für das Eisenoxid in der gepreßten und bei ca. 1100°C kalzinierten Mischung I (559 - 601°C) deutlich (um 134 - 176°C) nach oben verschoben. Ein paralleles Ansteigen dieser Temperatur mit dem angewandten Preßdruck kann nicht eindeutig festgestellt werden (siehe Tabelle 10a). Die kleinen endothermen Peaks, hervorgerufen durch die Modifikationsänderungen des metallischen Eisens bei höheren Temperaturen (siehe Abschnitt 4.1.1.), wurden in den Thermogrammen der Mischung I nicht gefunden. Bei ca. 900 ± 10°C wird hier im Gegensatz zu den Versuchen in inerter Atmosphäre die endotherme Zersetzung des K_2CO_3 beobachtet, wobei die Höhe des Preßdrucks ohne Bedeutung ist (siehe Tabelle 10a).

Während der systematischen Vorbehandlung der ungepreßten Mischung I treten aufgrund der experimentellen Bedingungen ($T_{Kalz.}$ = 300°C) thermische Effekte nur bei der H_2-Behandlung auf. Vergleiche zwischen den Versuchsergebnissen für Mischung I und denen für gleich behandelte Einzelsubstanzen zeigen hier zwar einen ähnlichen Sachverhalt wie entsprechende Vergleiche der Resultate der reinen TPA-Versuche (keine isotherme Phase) aber auf einem niedrigeren Temperaturniveau (vgl. Tabellen 10a und 11, S. 108). So wird die Reduktionstemperatur des MnO_2 durch die Anwesenheit der anderen Mischungsbestandteile von 282 auf 250°C herabgesetzt. Die Onset-Temperatur für den Sauerstoffentzug vom Fe_2O_3 steigt dadurch aber von 352 auf 368°C. Der Peak für die Bildung des Cu aus dem CuO ist im Thermogramm der Reduktion zwar zu sehen, doch die etwas wellige Basislinie und der gleichzeitige sachte Beginn des Mn-Peaks gestatten keine eindeutige Festlegung seiner Onset-Temperatur. Der gravimetrisch nach der 12 stündigen H_2-Behandlung ermittelte Reduktionsgrad der Mischung I beträgt 100%, d.h. sie besteht nun aus Fe, MnO, ZnO, Cu und K_2CO_3. Der kalorimetrisch bestimmte Wert für das Ausmaß der Reaktion $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$ lautet dagegen nur 74%. Für die Reduktion des MnO_2 konnte kein entsprechender Wert berechnet werden, da das Peakmaximum in diesem Fall außerhalb des eingestellten Meßbereichs lag.

Mischung II (72,1% MnO_2 / 16,6% Fe_2O_3 / 5,1% ZnO / 2,4% SiO_2)

Von Mischung II wurden nur ungepreßte Proben untersucht. Bei den reinen TPA-Versuchen (keine isotherme Phase) in inerter Atmosphäre waren bis 490°C keine thermischen Effekte feststellbar. Die Reduktionstemperaturen für das in dieser Mischung enthaltene Oxid des Mangans (301 bzw. 303°C) bzw. des Eisens (384 bzw. 390°C) entsprechen ungefähr den Werten für die Reinsubstanzen (siehe Tabelle 10a).

Die bei der Behandlung der reduzierten Proben der Mischung II mit Kohlenmonoxid erhaltenen Meßkurven (siehe Abbildung 8) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Kurven von Mischung I (siehe Abbildung 7). Doch sind im ersteren Fall die beiden exothermen Peaks flacher und erheblich kleiner. Die charakteristischen (Start- bzw. Onset-)Temperaturen des ersten Peaks (382 / 376 ± 10°C bzw. 478 / 466°C) sind in etwa die gleichen wie die bei Mischung I (siehe Tabelle 10a). Demgegenüber liegt aber die Onset-Temperatur für die Boudouard-Reaktion (591/585°C) bei Mischung II deutlich, d.h. um ca. 80/70°C, höher. Beim Versuch mit der ersten Probe wurde die CO-Behandlung wiederholt. Im dazugehörigen Thermogramm ist nur noch ein einziger Peak zu sehen, der, verglichen mit dem vorigen zweiten Effekt, größer ist und eine um ca. 100°C kleinere Onset-Temperatur hat. Nach Abschluß der Versuche mit der Mischung II war die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff nicht klar festzustellen, d.h. keine signifikante Zunahme des jeweiligen Probengewichtes.

Während der systematischen Vorbehandlung der Mischung II traten wegen der experimentellen Bedingungen ($T_{Kalz.}$ = 300°C) wie bei der Mischung I Effekte nur im Verlauf der H_2-Behandlung auf. Die Vergleiche zwischen den Versuchsergebnissen für Mischung II und denen für gleich behandelte Einzelsubstanzen führen hier zu einem tendenziell gesehen ähnlichen Resultat wie entsprechende Vergleiche der Daten der reinen TPA-Versuche (vgl. Tabellen 10a und 11, S. 108). So wird die Reduktionstemperatur des MnO_2 (282°C) durch die anderen Komponenten der Mischung nicht signifikant verändert (-2°C; siehe Tabelle 11). Die Onset-Temperatur der Reduktion des Fe_2O_3 dagegen steigt durch die Vermischung von 352 auf 393°C. Der gravimetrisch nach der 12 stündigen H_2-Behandlung vermittelte Reduktionsgrad der Mischung II beträgt 100%, d.h. sie bestand nun aus Fe, MnO und ZnO. Für das Fe_2O_3 beläuft sich aber der kalorimetrisch bestimmte Umwandlungsgrad nur auf ca. 74%. Auf die gleiche Weise konnte für MnO_2 kein entsprechender Wert berechnet werden, da in diesem Fall das Peakmaximum außerhalb des gewählten Meßbereichs lag.

Mischung III (38,0% MnO_2 / 53,5% Fe_2O_3 / 5,1% ZnO / 1,2% SiO_2)

Bei dem reinen TPA-Versuch mit der ungepreßten Mischung III waren in inerter Atmosphäre bis 490°C keine thermischen Effekte feststellbar. Die Reduktionstemperaturen des in dieser Mischung enthaltenen Oxids des Mangans (300°C) bzw. des Eisens (388°C) unterscheiden sich nur unwesentlich von den entsprechenden Werten für die Mischung II (vgl. Tabellen 10a und b). So bleibt die Onset-Temperatur der Reduktion des MnO_2 (297°C) trotz der Gegenwart der übrigen zugemischten Substanzen im Rahmen der dazugehörigen Fehlergrenze von ± 2°C gleich. Die Temperatur der Umwandlung des Fe_2O_3 zum Fe erhöht sich dadurch aber von 374 auf 388°C.

Das Thermogramm der CO-Behandlung der Mischung III weist ebenso wie die der beiden anderen Mischungen zwei exotherme Peaks auf, die nahe beieinander liegen bzw. sich teilweise überlappen. Der erste und kleinere Effekt hat eine Start- bzw. Onset-Temperatur von 335 bzw. 408°C und liegt ca. 40 bzw. 70°C tiefer als diejenigen von Mischung I und II. Auch die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion ist bei der mehr Eisen enthaltenen Mischung III deutlich, d.h. um ca. 30 (Mischung I) bzw. 100°C (Mischung II) kleiner (vgl. Tabellen 10a und b) und entspricht in etwa der beim reinen Eisen. Auf der Probe der Mischung III ist die Ablagerung von elementarem Kohlenstoff klar zu erkennen.

Aufgrund des größeren verfügbaren Temperaturbereichs bei den Untersuchungen der verschieden stark gepreßten Proben der Mischung III konnte beim Aufheizen in inertem Gas die zweistufige thermische Zersetzung des in dieser Mischung enthaltenen MnO_2 zum Mn_3O_4 beobachtet werden. Im Gegensatz zur Mischung I liegen die Onset-Temperaturen für die erste Stufe (579 - 586°C) über dem Vergleichswert der Reinsubstanz (568°C). Die Temperaturen für die zweite Stufe sind ungefähr die gleichen wie die bei Mischung I bzw. wie die bei dem reinen MnO_2 (siehe Tabellen 10a und b). Die Höhe des ausgeübten Preßdrucks hat keine signifikanten Auswirkungen auf die oben genannten Reaktionen.

Tabelle 10b: Verhalten der Fe/Mn-Mischung III bei der thermischen bzw. chemischen Behandlung

Preßdruck [kp/cm^2]	0	38,2	76,3	127,2		Reinsubstanz
Versuchs-Nr.	1	1[1)]	1[1)]	1[1)]	2[1)]	(Vergl.-wert)
Therm. Behandlung						
Gas	Ar	He	He	He	He	Ar (He)[1)]
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	50	10	10	10	10	50 (10)
Hr[3)] [°C/min]	11	12	12	10	10	10 (10)
$T_{Versuchsende}$ [°C]	490	1070	1100	1100	1065	500 (1100)
Onset-Temp. [°C]						
$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ (endo.)	-	581	586	579	579	- (568)
$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (endo.)	-	790	800	804	804	- (800)
Reduktion (Gas: H_2)				4)		
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	40	10	20	26	10	30 (11)
Hr[3)] [°C/min]	10	12	12	10	12	10 (10)
$T_{Versuchsende}$ [°C]	650	1100	1105	645	1100	660 (1100)
Onset-Temp. [°C]						
$MnO_2 \rightarrow MnO$ (exo.)	300	-	-	-	-	297 (-)
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ (endo.)	388	469[5)]	478[5)]	493	490[5)]	374 (425)[5)]
CO-Behandlung			6)	6)	6)	6)
$\dot{V}$[2)] [Sml/min]	50	10				50
Hr[3)] [°C/min]	10	12				10
$T_{Versuchsende}$ [°C]	660	1060				560
Carbidbildung						
Start-Temp. [°C]	335	-[7)]				-
Onset-Temp. [°C]	408	-				-
C-Abscheidung						
Onset-Temp. [°C]	482	481				476

1) Versuch in der DTA-Zelle 2) Strömungsgeschwindigkeit des Meßgases
3) Aufheizgeschwindigkeit der Probe 4) Die Reduktion erfolgte in der DSC-Zelle 5) Doppelpeak 6) Keine CO-Behandlung nach der Reduktion
7) Die Angabe eines Wertes ist hier nicht möglich, da in dem betreffenden Bereich die Basislinie stark schwankte

Die schwach exotherme Bildung von MnO aus Mn_3O_4 mittels Wasserstoff (siehe Abschnitt 4.1.1.) ist in keinem der Thermogramme der Mischung III zu erkennen (wellige Basislinie). Die Reduktionstemperatur des Eisenoxids der gepreßten und bei ca. 1100°C kalzinierten Proben steigt parallel mit dem Preßdruck an (469 - 493°C). Trotz des wesentlich größeren Eisenanteils (siehe Tabelle 6, S. 66) treten auch bei der Mischung III in den Meßwertaufzeichnungen der Reduktionsphase keine Peaks für die endothermen Umwandlungen des elementaren Eisens bei höheren Temperaturen auf.

Eine der gepreßten Proben (P = 38,2 kp/cm^2) der Mischung III wurde im Anschluß an die Reduktion noch mit Kohlenmonoxid behandelt. Im dazugehörigen Thermogramm ist nur der zweite Peak (Boudouard-Reaktion) deutlich zu sehen, dessen Onset-Temperatur (481°C) fast gleich groß ist wie die, die für die ungepreßte Probe bestimmt wurde (siehe Tabelle 10b).

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die vorstehend ausführlich dargestellten Ergebnisse der (DTA/DSC-)Untersuchungen der drei Fe/Mn-Mischungen werden hier nach deren Komponenten geordnet zusammengefaßt. Die wesentlichen Gesichtspunkte dabei sind die Art und das Ausmaß der Beeinflussung der Onset-Temperaturen der verschiedenen Vorgänge durch

- die Art und Konzentration der zugemischten Substanzen
- den angewandten Preßdruck (Veränderung der Dispersion der Mischungskomponenten)
- die Maximaltemperatur bzw. das Temperaturniveau (der isothermen Phase) und die Dauer der Kalzinierung.

Aus den zu Beginn dieses Abschnittes genannten Gründen ist die Abspaltung des Kristallwassers vom K_2CO_3 (kleiner Peak), das nur Bestandteil von Mischung I ist, ausschließlich in den Thermogrammen der in der DSC-Zelle durchgeführten TPA-Versuche zu beobachten. Dabei kann man keine Beeinflussung durch

die anderen Mischungskomponenten feststellen. Beim Aufheizen bis 1100°C erfolgte die Zersetzung des Kaliumkarbonats meßbar nur in Wasserstoff, wobei die Höhe des Preßdrucks keine Rolle spielte.

Die Beobachtung der Reduktion des CuO (nur Bestandteil von Mischung I) ist ebenfalls nur in den Thermogrammen der Versuche in der DSC-Zelle möglich.

Beim Aufheizen der Mischungen I und III (gepreßt) bis ca. 1100°C in inerter Atmosphäre konnten die Zersetzungstemperaturen des Manganoxids bestimmt werden. Bei einem Vergleich der infrage kommenden Ergebnisse ist ein Einfluß der Höhe des Preßdrucks auf diese Temperaturen nicht festzustellen. Die Anwesenheit bzw. Konzentration der anderen Mischungsbestandteile wirkte sich deutlich nur auf die Onset-Temperatur der ersten Stufe der O_2-Abspaltung ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$) aus. Verglichen mit dem Wert für die Reinsubstanz wurde durch die Zugabe von Eisen- und Zinkoxid (Mischung III) eine Erhöhung und durch die Verminderung des Eisenoxidanteils und zusätzliche Vermischung mit Kupferoxid und Kaliumkarbonat (Mischung I) eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des MnO_2 erreicht.

Da alle gepreßten Mischungsproben, wie bereits erwähnt, in inerter Atmosphäre bis ca. 1100°C aufgeheizt wurden, lag zu Beginn der anschließenden H_2-Behandlung das in ihnen enthaltene Manganoxid als Mn_3O_4 vor. Die schwach exotherme Reduktion dieses Oxids zum MnO (kleiner Peak) kann allerdings in keinem der dazugehörigen Thermogramme beobachtet werden. Durch die Anwesenheit von Eisen- und Zinkoxid (Mischung II) wurde die Onset-Temperatur der Bildung von MnO aus dem MnO_2 der ungepreßten und bei vergleichsweise niedrigerer Temperatur ($T_{max.}$ = 490°C) kalzinierten Proben nicht signifikant verändert. Dies war auch bei kleinerem Mn/Fe-Verhältnis der Fall (Mischung III). Erst die weitere Zugabe von CuO und K_2CO_3 (Mischung I) bewirkte eine Herabsetzung der Reduktionstemperatur des MnO_2. Die Ergebnisse der systematischen Vor-

behandlung der Mischungen I und II (ungepreßte Proben) zeigen ein ähnliches Bild; nur liegen diese Meßwerte auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau und die Differenz zwischen der Reduktionstemperatur der Reinsubstanz und der des in der Mischung I enthaltenen Mangandioxids ist wesentlich größer.

Bei allen Untersuchungen der drei Mischungen in inertem Gas wurde kein Effekt festgestellt, der auf das Eisenoxid zurückzuführen war. Durch die Zugabe von Mangan- und Zinkoxid erfuhr die Onset-Temperatur der Reduktion des Eisenoxids eine Verschiebung nach oben, deren Größe unabhängig vom Fe/Mn-Verhältnis war (Mischung II und III). Die zusätzliche Beimengung von CuO und K_2CO_3 (Mischung I) hatte einen gegenläufigen Effekt zur Folge, so daß die Reduktionstemperatur wieder ungefähr den Wert für die Reinsubstanz annahm (ungepreßte Proben). Die vorstehenden Aussagen treffen auch für die bei der systematischen Vorbehandlung der ungepreßten Mischungen I und II erzielten Resultate zu. Allerdings liegen die jeweiligen Meßwerte, wie beim MnO_2, auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau, und die auftretenden Temperaturdifferenzen (Mischung-Reinsubstanz) sind größer. Bei den gepreßten und bei hoher Temperatur getemperten Proben von Mischung I und III sind die Temperaturen für die Bildung von Fe wesentlich größer und steigen mit zunehmendem Preßdruck. Die nach der Reduktion des reinen Eisenoxids bei höheren Temperaturen beobachteten kleinen Peaks für die Modifikationsänderungen des elementaren Eisen (α-Fe → β-Fe → γ-Fe) sind in allen Thermogrammen der drei Mischungen aufgrund ihrer geringen Größe nicht feststellbar.

Im Gegensatz zum reinen Eisen wurden bei der CO-Behandlung der reduzierten Mischungen statt einem zwei exotherme Peaks beobachtet, von denen der erste kleiner als der zweite war. Start- und Onset-Temperatur der Carbid-Bildung änderten sich durch die Zusatzstoffe Cu und K_2CO_3 nicht (Mischung II/I). Ein erhöhter Eisenanteil bewirkte dagegen eine Verschiebung dieser Temperaturen zu tieferen Werten (Mischung II/III).

Die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion für die Mischung III(eisenreich), übertrifft nur wenig und die für die Mischung II (eisenarm) deutlich diejenige für reines Eisen. Dieser Effekt wurde aber durch die zusätzlichen Komponenten Cu und K_2CO_3 (Mischung I) zum größten Teil wieder kompensiert.

4.1.3. Katalysatoren

Das Verhalten der oxidischen Vorläufer von den beiden Entwicklungskatalysatoren (Fe_2O_3 / MnO_2 / ZnO / K_2CO_3 und Fe_2O_3 / V_2O_5 / ZnO / K_2CO_3) bei der Vorbehandlung wurde nur unter den systematischen Bedingungen (siehe Tabelle 8) in der DSC-Zelle untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche (siehe Tabelle 11) werden nachfolgend erläutert und mit den Resultaten für die Fe/Mn-Mischungen bzw. Reinsubstanzen verglichen (Vergleichsbasis: Standardbedingungen). Außerdem wird der Einfluß der Kalzinierungsbedingungen auf die verschiedenen Reduktionstemperaturen beschrieben. Aus experimentellen Gründen (Schonung bzw. maximale Versuchstemperatur der DSC-Zelle) wurde die thermische Behandlung des Fe/Mn-Katalysators bei 600 und 900°C in einem Quarzreaktor durchgeführt. Demzufolge konnten die bei diesen Behandlungen auftretenden Effekte nicht thermoanalytisch erfaßt werden. Letztere Vorgehensweise machte zudem folgende Annahmen für die Ermittlung des gesamten Reduktionsgrades der betroffenen Proben nötig, was deren O_2-Verlust bei der Kalzinierung anbetraf. Aufgrund der Ergebnisse im Abschnitt 4.1.1. (Feststoffe) kann man voraussetzen, daß nach einer zwölfstündigen Temperung bei 600°C der allergrößte Teil des MnO_2 in Mn_2O_3 umgewandelt ist, bzw. bei 900°C zusätzlich die Zersetzung des Mn_2O_3 zum Mn_3O_4 stattgefunden hat. Dieser postulierte jeweilige O_2-Verlust infolge der Temperung wurde zum durch die H_2-Behandlung hervorgerufenen hinzu addiert. Wie bei den Mischungen (siehe Abschnitt 4.1.2.) bildeten die Endproduk-

Tabelle 11: Umwandlungsdaten der Katalysatoren, Mischungen und Reinsubstanzen (systematische Vorbehandlung)

Substanz	Fe/Mn-Oxid-Katalysator						Fe/V-Oxid-Katalysator				M.I	M.II	V_2O_5	Fe_2O_3	MnO_2 [1]
(Syntheseserien-Nr.)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(E1)	(E2)	(E3)
Therm. Behandlung [2]															
T_{iso} [°C]	300		600 [3]		900 [3]		300		600				300		
Onset-Temp. [°C]															
$-H_2O$ (endo.)	132	132					-	-	-	-	-	-	-	-	-
$V_2O_5 \rightarrow V_2O_{5-x}$ (endo.) $(0 < x < 1)$							-	-	469	430			276		
Red. grad [%]	0	0					0	0	52 [4]	50 [4]	0	0	11 [4]	0	0
Reduktion [5]															
T_{iso} [°C]	300	500	300	500	300	500	300	500	300	500			500		
Onset-Temp. [°C]															
$MnO_2 \rightarrow MnO$ (exo.)	270	258	291	283	-	-					250	280			389 (282) [6]
$Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ (endo.)	-	399	-	444	-	420	-	457	-	-	368	393		352	
$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$ (exo.)							-	511	-	493			461		
$V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ (exo.)							-	-	-	392			-		
Red. grad [%] [7]	80	- [8]	85	100	73	98	8	60	43	73	100	100	100	99	111

1) Produkt der Firma Baker 2) 12 h in Ar ($\dot{V}$ = 50 Sml/min) 3) Diese Temperung erfolgte in einem Quarzreaktor 4) Ausmaß der Bildung von V_2O_4 5) 12 h in H_2 ($\dot{V}$ = 21 Sml/min) 6) Wert für das MnO_2 der Firma Riedel-de Haën 7) Per Definition entspricht die Bildung von Fe, MnO, V_2O_3 und Cu, soweit vorhanden, einem Reduktionsgrad von 100 %. Die Ermittlung des jeweiligen Umwandlungsgrades erfolgte stets gravimetrisch 8) Kein zutreffender Wert vorhanden, da diese Probe vor der Wägung reoxidiert war

te Fe, MnO bzw. V_2O_3 und ZnO die Berechnungsgrundlage für den jeweiligen Reduktionsgrad. Dessen ausschließlich gravimetrisch durchgeführte Ermittlung läßt mangels ergänzender röntgenographischer Untersuchungen nur eine Aussage über das Ausmaß des gesamten O_2-Verlustes der einzelnen Proben zu, d.h. detaillierte, auf die einzelnen Komponenten bezogene Angaben sind nur in wenigen Fällen möglich (zusätzliche kalorimetrische Bestimmungen).

Fe/Mn-Oxid-Katalysator

Beim temperaturprogrammierten Aufheizen des Fe/Mn-Katalysators bis 300°C in inerter Atmosphäre erfolgte bei 132°C (siehe Tabelle 11) die endotherme Abspaltung von Wasser. Größe und Lage des dazugehörigen Peaks weisen darauf hin, daß dieser Effekt durch die nasse Herstellung des Kontaktes (siehe Abschnitt 3.2.) bedingt wurde. Die Bestimmung des Probengewichtes nach der thermischen Behandlung ergab nur eine Abnahme desselben, die nicht größer war als die betreffende Meßgenauigkeit.

Die Onset-Temperatur des exothermen Peaks für die Reduktion des MnO_2-Anteils der beiden bei 300°C kalzinierten Proben beträgt 270 bzw. 258°C. Bei der H_2-Behandlung der beiden nächsten Proben, die bei 600°C getempert worden waren, war in den dazugehörigen Thermogrammen nur ein relativ kleiner Peak für die Reduktion von MnO_2 zu beobachten. Die Größe dieses Effektes weist darauf hin, daß, wie zuvor angenommen, der weitaus überwiegende Teil des MnO_2 bereits vor der Reduktion in Mn_2O_3 umgewandelt worden war. Die beiden dazugehörigen Reduktionstemperaturen (291 bzw. 283°C) liegen deutlich über den Werten für die bei 300°C kalzinierten Proben. In den Thermogrammen der H_2-Behandlung des letzten bei 900°C getemperten Probenpaares sind keine durch Manganoxid hervorgerufene Peaks festzustellen, d.h. alles MnO_2 war während der vorangegangenen thermischen Behandlung zu Mn_3O_4 zersetzt worden und die schwach exotherme Reduktion des

Mn_3O_4 erfolgte bis 300 bzw. 500°C (vgl. Tabelle 9b) nicht schnell genug, um einen sichtbaren Effekt zu bewirken.

Einen Peak für die Reduktion des Fe_2O_3-Anteils der Katalysatorproben enthalten nur die Thermogramme der drei H_2-Behandlungen mit einer End- und Dauertemperatur von 500°C. Die Onset-Temperatur der Bildung von Fe für die zuvor bei 300°C kalzinierte Probe (399°C) übertrifft sowohl die entsprechende Temperatur für die Reinsubstanz (320°C), als auch die für die ähnlich zusammengesetzte Mischung I (368°C). Eine noch wesentlich höhere Reduktionstemperatur (444°C) besitzt die bei 600° getemperte Probe. Verglichen mit dem letzteren Resultat weist der bei 900°C thermisch behandelte Fe/Mn-Katalysator dagegen eine tiefere Onset-Temperatur für den besagten Vorgang auf, nämlich 420°C.

Die Reduktionsgrade der drei bei 300°C mit Wasserstoff behandelten Katalysatorproben liegen alle deutlich unter 100 % (siehe Tabelle 11). Dagegen erreichte der jeweilige O_2-Verlust der bei 500°C reduzierten Proben den maximal möglichen Wert (100 %) bis auf eine Ausnahme (58 %; siehe Tabelle 11). Dieser ungewöhnlich niedrige Wert beruht wahrscheinlich auf der Gewichtszunahme der Katalysatorprobe durch Reoxidation bei einem im Gegensatz zu den anderen Proben längeren Aufenthalt an Luft vor der Wägung.

Fe/V-Oxid-Katalysator

Beim Aufheizen von zwei Proben des vorkalzinierten Fe/V-Katalysators (siehe Abschnitt 3.2.) bis 300°C in inerter Atmosphäre war kein Peak in den dazugehörigen Thermogrammen zu sehen und nach Abschluß der thermischen Behandlung konnte auch kein meßbarer Gewichtsverlust festgestellt werden (siehe Tabelle 11). Ein thermischer Effekt wurde erst beim Erhitzen des zweiten Probenpaares auf 600°C beobachtet. Dieser beruht wahrscheinlich auf der endothermen Bildung eines nicht stöchiometrischen Vanadiumoxids ($V_2O_{5-x}/0 < x < 1$),

das wohl ein Zwischenprodukt der Reaktion $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4$ ist (vgl. Abschnitt 4.1.1.). Die dazugehörigen Onset-Temperaturen (469 und 430°C) liegen deutlich über dem entsprechenden Wert für die Reinsubstanz (276°C). Der im Anschluß an die Kalzinierung ermittelte Gewichtsverlust der beiden dunkelgefärbten Katalysatorproben zeigte, daß 52 bzw. 50% des V_2O_5-Anteils in V_2O_4 umgewandelt worden waren. Dieser Vorgang ist, wie bereits in Abschnitt 4.1.1. erwähnt, in inertem Gas ab ca. 600°C thermodynamisch möglich.

Bei der Behandlung der vier kalzinierten Proben mit Wasserstoff traten Effekte erst oberhalb von 300°C, d.h. in nur zwei Thermogrammen, auf (siehe Tabelle 11). Die gegenseitige Überlagerung der Peaks für die endotherme Reduktion des Eisenoxidanteils bzw. für die exotherme des Vanadiumoxidanteils erschwerte die Bestimmung der dazugehörigen Onset-Temperaturen. So konnte nur im Falle der bei 300°C getemperten Probe die Reduktionstemperatur für das Fe_2O_3 ermittelt werden (457°C). Diese Temperatur ist wesentlich größer als die entsprechende für die Reinsubstanz (352°C). Die Onset-Temperatur des Peaks für die Umwandlung der V_2O_5-Komponente dieser Probe ($T_{Kalz.}$ = 300°C) zum V_2O_3 beträgt 511°C und liegt somit auch deutlich über der entsprechenden Größe für die Reinsubstanz (461°C). Beim Aufheizen der bei 600°C thermisch behandelten Probe in Wasserstoff bis 500°C waren in dem dazugehörigen Thermogramm statt einem zwei exotherme Peaks zu sehen, die durch die Reduktion des Vanadiumoxids bedingt waren. Der erste dieser Effekte (Onset-Temperatur = 392°C) wurde durch die Reaktion des während der vorangegangenen thermischen Behandlung entstandenen V_2O_4 zu V_2O_3 hervorgerufen und der zweite durch die Reduktion des verbliebenen V_2O_5 zu V_2O_3 (Onset-Temperatur = 493°C).

Die nach der jeweiligen Vorbehandlung ermittelten Reduktionsgrade der Katalysatorproben (siehe Tabelle 11) zeigen, daß unter Wasserstoff weder bei 300°C noch bei 500°C die vollständige Bildung der thermodynamisch möglichen Endprodukte (Fe und V_2O_3) erreicht werden konnte. So beträgt der Umwand-

lungsgrad der bei 300°C getemperten und reduzierten Probe nur 8%. Wurde die H_2-Behandlung dagegen bei 500°C durchgeführt, so erhöhte sich letzterer Wert auf 60%. Eine weitere Steigerung auf 73% bewirkte schließlich die thermische Behandlung bei 600°C.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die obigen Resultate (siehe Tabelle 11) werden nachfolgend, soweit möglich, allgemein und dann nach Katalysatorkomponenten geordnet zusammengefaßt. Dabei stehen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

- Einfluß der Bedingungen der thermischen Behandlung auf die Reduktionstemperaturen der verschiedenen Katalysatorbestandteile
- Abhängigkeit der Höhe des jeweiligen Reduktionsgrades erstens vom Temperaturniveau der H_2-Behandlung bzw. der vorangegangenen Temperung und zweitens von der Zusammensetzung des Katalysators.

Allgemein kann man sagen, daß mittels Wasserstoff nach 12 Stunden bei 300°C in keinem Fall eine vollständige Reduktion der beiden Katalysatoren erreicht werden konnte. Bei 500°C dagegen führte die H_2-Behandlung des Fe/Mn-Katalysators wie die der Einzelsubstanzen und Mischungen bis auf eine Ausnahme zum maximal möglichen O_2-Verlust. Die entsprechenden Werte für den Fe/V-Katalysator sind allerdings deutlich kleiner. Der Reduktionsgrad des letztgenannten Kontaktes weist zudem eine Abhängigkeit vom Temperaturniveau der thermischen Behandlung auf und zwar steigt der Umwandlungsgrad mit zunehmender Temperungstemperatur (300 → 600°C). Beim Fe/Mn-Katalysator ist dieser Trend nicht so ausgeprägt ($T_{Kalz.}$ = 300 - 600°C), und die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 600 auf 900°C bewirkte außerdem genau das Gegenteil.

Die Reduktion der beiden Katalysatoren gemeinsamen Kompo-

nente, nämlich Fe_2O_3, erfolgte in allen Versuchen, verglichen mit der der Reinsubstanz, bei deutlich höheren Temperaturen. Der größte Wert wurde für eine Probe des, wie bereits erwähnt, schwerer reduzierbaren Fe/V-Kontaktes ermittelt. Beim Fe/Mn-Katalysator durchlief die Reduktionstemperatur des Eisenoxids mit steigender Temperungstemperatur zusätzlich noch ein Maximum. Vergleicht man den bei der Vorbehandlung unter Standardbedingungen erhaltenen Wert für den Fe/Mn-Kontakt (399°C) mit den entsprechenden Ergebnissen für die beiden Fe/Mn-Mischungen, so kann man feststellen, daß die Übereinstimmung bezüglich der Onset-Temperatur der Eisenbildung mit Mischung II (393°C) besser ist als die mit Mischung I (368°C), die im Gegensatz zur Mischung II die Zusatzstoffe CuO und K_2CO_3 enthielt.

Die Reduktion des Manganoxidanteils des Fe/Mn-Katalysators ist nur in den Thermogrammen der H_2-Behandlung der bei 300 und 600°C kalzinierten Proben sichtbar. Die in diesem Zusammenhang angegebenen Onset-Temperaturen sind die des jeweiligen Reduktionspeaks des MnO_2. Ein Vergleich dieser Temperaturen untereinander zeigt wie im Falle des Eisenoxids einen Anstieg derselben mit zunehmender Kalzinierungstemperatur (300 → 600°C). Unter der Voraussetzung gleicher experimenteller Bedingungen (Standardwerte) liegen die Reduktionstemperaturen für das MnO_2 des Fe/Mn-Kontaktes (270 und 258°C) zwischen den entsprechenden Daten für die beiden Mischungen (M. I: 250°C, M. II: 280°C) und unterhalb des Wertes für die Reinsubstanz (282°C).

Die Onset-Temperatur der Bildung des nicht stöchiometrischen Vanadiumoxids (V_2O_{5-x}) aus dem im Fe/V-Katalysator enthaltenen V_2O_5 beim Aufheizen in inertem Gas beträgt statt 276 (Reinsubstanz) 469 bzw. 430°C. Das Auftreten von zwei etwa gleich großen exothermen Peaks für die Reduktion des Vanadiumoxids im Thermogramm der H_2-Behandlung der bei 600°C kalzinierten Katalysatorprobe läßt darauf schließen, daß bei der vorangegangenen thermischen Behandlung außerdem die unter den gewählten Bedingungen thermodynamisch mögliche Zer-

setzung des V_2O_5 zu V_2O_4 langsam erfolgt war. In diesem Zusammenhang konnte auch festgestellt werden, daß das gebildete V_2O_4 bei tieferer Temperatur (392°C) in V_2O_3 überging als das verbliebene V_2O_{5-x} bzw. V_2O_5 (493°C). Der letztere Wert ist kleiner als die Reduktionstemperatur für das nicht zersetzte V_2O_5 des bei 300°C kalzinierten Fe/V-Kontaktes (511°C), die die entsprechende Temperatur für die gleichartig behandelte Reinsubstanz (461°C) recht deutlich übertrifft.

4.2. Porenstruktur der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren nach der thermischen und chemischen Vorbehandlung

Nur von den systematisch vorbehandelten und später in der Synthese eingesetzten Substanzen (siehe Tabelle 8) wurden mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie und nach der BET-Methode die strukturellen Parameter (mittlerer Porenradius, Porenvolumen und -oberfläche) bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.3.). Die dabei erhaltenen Meßdaten* sind zusammen mit den wichtigsten experimentellen Bedingungen der Vorbehandlung in Tabelle 12 dargestellt. Wegen seiner größeren Zuverlässigkeit (± 5%) ist dort für die jeweilige Gesamtoberfläche der Proben der BET-Wert angegeben. Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse für die unter Standardbedingungen behandelten Feststoffe (Fe_2O_3, MnO_2 und V_2O_5) und Mischungen (I und II) erläutert und daran anschließend dann die Resultate für die verschieden vorbehandelten Katalysatoren (Fe/Mn und Fe/V).

*Die Ermittlung dieser Daten wurde freundlicherweise von Frau S. Plischke durchgeführt.

Tabelle 12: Strukturelle Daten der Katalysatoren, Mischungen und Einzelsubstanzen vor der Synthese

Substanz	Fe/Mn-Oxid-Katalysator						Fe/V-Oxid-Katalysator				M.I	M.II	V_2O_5	Fe_2O_3	MnO_2 [1]
(Syntheseserien-Nr.)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(E1)	(E2)	(E3)
$T_{Kalz.}$ [2] [°C]	300		600		900		300		600		300				
$T_{Red.}$ [3] [°C]	300	500	300	500	300	500	300	500	300	500	500				
Red.grad [4] [%]	80	- [5]	85	100	73	98	8	60	43	73	100	100	100	99	111
S_{BET} [6] [m^2/g]	11,87	10,72	8,26	6,83	3,17	10,44	2,04	12,30	0,46	12,80	10,73	17,57	9,44	1,56	7,35 (12,42) [7]
S-Verteilung [m^2/g]															
Porenrad. [nm]															
< 1,5	1,97	2,82	2,26	1,63	-	3,54	-	4,0	0,06	5,9	2,83	5,67	0,84	0,26	3,25
1,5 - 50 [8]	7,2	5,0	3,6	2,1	2,0	5,2	0,8	5,9	0,1	6,5	5,2	8,9	4,5	0,4	3,9
50 - 7500 [9]	2,7	2,9	2,4	3,1	1,5	1,7	1,5	2,4	0,3	0,4	2,7	3,0	4,1	0,9	0,2
Porenvol. x 10 [cm^3/g]															
Porenrad. [nm]															
1,5 - 50	0,152	0,094	0,067	0,048	0,036	0,094	0,015	0,110	0,002	0,117	0,088	0,177	0,077	0,007	0,064
50 - 7500 [9]	1,90	2,10	1,22	1,69	1,72	1,77	0,99	1,23	0,17	0,20	2,22	2,56	2,69	0,57	1,03
mittl. Porenrad. [10] [nm]															
Porenrad. [nm]															
1,5 - 50 [8]	4,1	3,7	3,6	4,5	3,5	3,6	3,6	3,7	4,5	3,5	3,3	3,9	3,4	2,9	3,2
50 - 7500	141	145	102	109	229	208	132	103	113	100	164	171	131	127	1030
1,5 - 7500	41	56	43	67	100	54	87	32	86	9,2	58	46	64	89	53

1) Produkt der Firma Baker 2) Behandlung bei dieser Temp. 12 h unter Ar 3) H_2-Behandlung bei dieser Temp. 12 h 4) Erreichter prozentualer Anteil des maximal möglichen O_2-Verlustes einer Probe 5) Kein Wert, da die Probe reoxidiert war 6) Auf die Masse der reduzierten Probe bezogene BET-Oberfläche 7) Wert für das MnO_2 der Firma Riedel-de Haen 8) Radien der Mesoporen 9) Die Daten für diesen Porenradienbereich wurden mit einem Hg-Druckporosimeter ermittelt 10) Diese Werte wurden nach der Formel $\bar{r} = 2V/S$ berechnet

4.2.1. Feststoffe

V_2O_5 und MnO_2, die im Gegensatz zum Fe_2O_3 unter den gegebenen Bedingungen nicht bis zum Metall reduziert wurden, waren aufgrund der Beibehaltung der oxidischen Struktur nicht so sehr dem Einfluß der Sinterung während der H_2-Behandlung ausgesetzt wie das metallische Eisen und haben in ihrer reduzierten Form (V_2O_3, MnO) eine wesentlich größere BET-Oberfläche (Vanadiumoxid: 9,44 m^2/g; Manganoxid (Baker): 7,35 m^2/g; Eisen: 1,56 m^2/g). Die Herkunft der Oberfläche ist bei den beiden Oxiden abgesehen vom Mesoporenbereich unterschiedlich (siehe Tabelle 12) und zwar insofern, als beim Manganoxid (Baker) der Mikroporenbereich (3,25 m^2/g) und beim Vanadiumoxid der Bereich von Poren mit einem Radius über 50 nm (4,1 m^2/g) die Hauptquelle darstellt. Das Volumen der Poren mit einem Radius > 50 nm ist beim Vanadiumoxid (0,269 cm^3/g) auch mehr als doppelt so groß als beim Oxid des Mangans (0,103 cm^3/g). Die bereits im Abschnitt 4.1.1. anhand verschiedener Reaktivität bei der H_2-Behandlung deutlich gewordene Unterschiedlichkeit der beiden Sorten von MnO_2 wird durch die ermittelten strukturellen Daten derselben bestätigt. So ist die BET-Oberfläche des anschließend für die Synthese benutzten Produktes der Firma Baker (7,35 m^2/g) deutlich kleiner als die des Mangandioxides von der Firma Riedel-de Haën (12,42 m^2/g), das einer der Bestandteile der Mischungen war. Eine ähnliche Aussage kann man auch über das Volumen der Poren mit einem Radius > 50 nm machen (Baker-MnO_2: 0,103 cm^3/g und Riedel-de Haën-MnO_2: 0,194 cm^3/g).

4.2.2. Mischungen

Die BET-Oberfläche der schwerer reduzierbaren Mischung II (17,57 m^2/g), die weder Kaliumkarbonat noch Kupferoxid bzw. Kupfer enthielt, übertrifft die der Mischung I (10,73 m^2/g) um mehr als das eineinhalbfache. Dieser Unterschied tritt

besonders im Bereich der Mikro- (r_p < 1,5 nm) und Mesoporen (r_p = 1,5 - 50 nm) zutage (siehe Tabelle 12). Bei beiden Mischungen war ca. 50% der Gesamtoberfläche im Bereich der Mesoporen lokalisiert. Beim Vergleich mit den Hauptkomponenten (Fe, MnO) zeigt sich, daß erstens die Oberfläche des reinen Eisens (1,56 m^2/g) wesentlich kleiner ist als die der Mischungen und zweitens die des reinen MnO von Riedelde Haën (12,42 m^2/g) zwischen den Oberflächen der beiden Mischungen liegt. Das Volumen der Mesoporen ist bei Mischung II etwa doppelt so groß als das bei Mischung I (siehe Tabelle 12).

4.2.3. Katalysatoren

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Feststoffen und Mischungen waren, wie bereits erwähnt, die beiden Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen thermisch bzw. chemisch behandelt worden. Der Einfluß der unterschiedlichen Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 8) auf die strukturellen Parameter der Kontakte wird nachfolgend näher erläutert.

Fe/Mn-Oxid-Katalysator

Betrachtet man die Meßergebnisse der bei 300°C mit Wasserstoff behandelten Proben des Fe/Mn-Katalysators, so kann man feststellen, daß die spezifische BET-Oberfläche mit steigender Kalzinierungstemperatur (300 - 900°C) von 11,9 auf 3,2 m^2/g absinkt; sie durchläuft dagegen ein Minimum, wenn die Reduktionstemperatur 500°C beträgt (siehe Tabelle 12). In den Fällen, wo die Temperatur der thermischen Behandlung der Proben sich auf 300 bzw. 600°C beläuft, bewirkt die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C eine Abnahme der Oberfläche (11,87 → 10,72 und 8,26 → 6,83 m^2/g). Genau das Gegenteil tritt ein, wenn die Temperungstemperatur bei 900°C liegt (3,17 → 10,44 m^2/g). Die Oberfläche der

Mesoporen zeigt in diesem Zusammenhang ein ähnliches Verhalten wie die Gesamtoberfläche. Eine gewisse Parallelität besteht zwischen der Höhe der Reduktionstemperatur und der Oberfläche der Poren mit einem Radius > 50 nm (siehe Tabelle 12). Was den Bereich der Mikroporen (r_p < 1,5 nm) anbetrifft, so weist von allen Proben die bei 900°C kalzinierte und bei 500°C reduzierte (Syntheseserie 6) die größte (3,54 m^2/g) und die bei 900°C getemperte aber bei 300°C reduzierte (Syntheseserie 5) die geringste, d.h. keine, Oberfläche auf.

Das Volumen der Mesoporen zeigt die gleiche Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchstemperaturen wie ihre Oberfläche. Genau umgekehrt verhält sich in diesem Zusammenhang der mittlere Radius von allen vermessenen Poren (siehe Tabelle 12). Hervorzuheben ist noch, daß die strukturellen Parameter der Mischung I relativ gut mit denen des unter gleichen Bedingungen (Standardwerte) vorbehandelten Katalysators übereinstimmen (z.B. Gesamtoberfläche von Mischung I: 10,73 m^2/g und vom Fe/Mn-Kontakt: 10,72 m^2/g).

Fe/V-Oxid-Katalysator

Die Struktur dieses Kontaktes wird im Vergleich zu der des Fe/Mn-Katalysators durch die Art der Vorbehandlungsbedingungen in weitaus stärkerem Maße beeinflußt. So bewirkt die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 300°C auf 600°C bei konstanter Reduktionstemperatur von 300°C eine Verringerung der Oberfläche von 2,04 auf 0,46 m^2/g. Beträgt die jeweilige Temperatur der H_2-Behandlung dagegen 500°C, dann ruft die obige Steigerung der Temperungstemperatur allerdings keine nennenswerte Veränderung der Oberfläche hervor (12,3 → 12,8 m^2/g). Bei gleicher Temperatur der thermischen Behandlung hat die Erhöhung des Temperaturniveaus der anschließenden Reduktion von 300 auf 500°C eine drastische Vergrößerung der Oberfläche zur Folge ($T_{Kalz.}$ = 300°C: 2,04 → 12,3 m^2/g und $T_{Kalz.}$ = 600°C: 0,46 → 12,8 m^2/g). Dies beruht vor allem auf der Ausbildung von neuen Mikro-

und Mesoporen (siehe Tabelle 12). Vergleicht man die bei 300 bzw. 600°C thermisch und bei 300°C reduktiv behandelten Proben der beiden Kontakte miteinander, so kann man feststellen, daß die jeweilige Oberfläche des Fe/V-Katalysators (7. und 9. Syntheseserie) deutlich kleiner ist als die entsprechende des Fe/Mn-Katalysators (1. und 3. Syntheseserie). Beläuft sich die Reduktionstemperatur allerdings auf 500°C ist das Gegenteil zu beobachten (siehe Tabelle 12).

Wie die Oberfläche so nimmt auch das Volumen der Mesoporen parallel zur Temperatur der H_2-Behandlung stark zu (siehe Tabelle 12), während der mittlere Radius aller vermessenen Poren dagegen deutlich kleiner wird ($T_{Kalz.}$ = 300°C: 87 → 32 nm und $T_{Kalz.}$ = 600°C: 86 → 9,2 nm).

4.2.4. Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die bedeutungsvollsten der zuvor beschriebenen Versuchsresultate zusammengefaßt. Dabei wird insbesondere auf die Beeinflussung der strukturellen Parameter der Proben der Katalysatoren und Mischungen durch die Bedingungen der Vorbehandlung und durch deren Zusammensetzung eingegangen.

Allgemein läßt sich bei den Katalysatorproben zunächst feststellen, daß bei relativ großer Gesamtoberfläche (> 3 m^2/g) nur der geringere Teil von ihr aus dem Bereich der Makroporen (r_p > 50 nm) stammt (siehe Tabelle 12). Die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C hat in allen Fällen keine wesentliche Vergrößerung der letztgenannten Teiloberfläche zur Folge, d.h., wenn die Gesamtoberfläche dabei trotzdem deutlich größer oder auch kleiner wird, so geschieht dies durch das Entstehen neuer (Fe/Mn-Kontakt: Syntheseserien 5/6, Fe/V-Kontakt: Syntheseserien 7/8 und 9/10) oder durch das Verschwinden vorhandener Mikro- und/oder Mesoporen (Fe/Mn-Kontakt: Syntheseserien 1/2 und 3/4). Die Temperatur

der thermischen Behandlung spielt bis auf eine Ausnahme (Fe/Mn-Kontakt: Syntheseserie 4) nur dann bezüglich der Oberfläche eine wesentliche Rolle, wenn die anschließende Reduktion bei 300°C erfolgte. Ähnliche Abhängigkeiten zeigt auch das Porenvolumen (siehe Tabelle 12). In diesem Zusammenhang macht sich der Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen vor allem im Bereich der Mesoporen bemerkbar. Das Volumen der Makroporen nimmt wie ihre Oberfläche für alle Proben zu, wenn das Temperaturniveau der H_2-Behandlung von 300 auf 500°C angehoben wird. Bis auf eine Ausnahme (bei 600°C kalzinierter Fe/V-Kontakt: Syntheseserien 9/10) liegen von allen Proben die Volumina dieses Porenbereichs in der gleichen Größenordnung (siehe Tabelle 12). Bei den Proben der Katalysatoren ändert sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Vorbehandlung der mittlere Radius aller erfaßten Poren (r_p = 1,5 - 7500 nm) genau entgegengesetzt zu ihrer Oberfläche.

Der Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren bezüglich ihrer Oberfläche besteht darin, daß ausgehend von gleicher Kalzinierungstemperatur (300 bzw. 600°C) die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C beim Fe/Mn-Kontakt zu einer Abnahme und beim Fe/V-Kontakt dagegen zu einer Zunahme führt. Außerdem übertreffen die maximalen Oberflächen des Fe/V-Kontaktes (Syntheseserien 8 und 10) diejenigen des Fe/Mn-Katalysators (Syntheseserien 1 und 3).

Auf der Basis gleicher Vorbehandlungsbedingungen (Standardwerte) zeigt ein Vergleich der beiden Katalysatoren mit ihren wichtigsten Komponenten, daß die Oberflächen der beiden Katalysatorproben die des reinen Eisens sehr deutlich übertreffen (siehe Tabelle 12). Die Oberfläche des Fe/V-Kontaktes ist auch größer als die von reinem V_2O_3; diejenige des Fe/Mn-Katalysators ist dagegen aber kleiner als die des reinen in ihm enthaltenen Manganoxides von Riedel-de Haën (12,42 m^2/g).

Die strukturellen Daten der Fe/Mn-Mischung I entsprechen in

etwa denen des gleich behandelten und ähnlich zusammengesetzten Fe/Mn-Katalysators. Die im Gegensatz zu Mischung I kein Cu und K_2CO_3 enthaltene Mischung II weist eine vergleichsweise deutlich größere BET-Oberfläche auf und zwar vor allem in den Bereichen der Mikro- und Mesoporen. Ähnliches gilt auch in bezug auf das Porenvolumen (siehe Tabelle 12).

4.3. Aktivität und Selektivität der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren bei der Kohlenmonoxidhydrierung

Wie bereits erwähnt, wurden nur die systematisch vorbehandelten Substanzen in die Synthese eingesetzt (siehe Tabelle 8, S. 80). Die tabellarisch und, was die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit anbetrifft, graphisch in Form von Arrhenius-Diagrammen dargestellten Ergebnisse der durchgeführten Synthesen werden nachfolgend ausführlich erläutert. Im Detail heißt das, es erfolgt zunächst die Beschreibung des Syntheseverhaltens (Aktivität und Selektivität) der drei Feststoffe (V_2O_3, Fe und MnO) und der beiden Fe/Mn-Mischungen (I und II). Diese nur unter Standardbedingungen vorbehandelten Stoffe bzw. Gemische dienen als Vergleichssubstanzen für die beiden Entwicklungskatalysatoren, deren Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen und vom Gesamtdruck dann anschließend geschildert werden. Auf die Unterschiede zwischen den Einzelsubstanzen und den aus ihnen bestehenden Mischungen bzw. Katalysatoren hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Synthese (siehe Tabelle 13) wird erst im Rahmen der Zusammenfassung aller Resultate (siehe Abschnitt 4.3.4.) eingegangen. Die Vergleichsgrundlage ist dabei in der Regel das Datenmaterial des jeweils zweiten Versuchs einer Serie, da der erste Versuch bei den Serien 1 - 5 (Fe/Mn-Kontakt) der danach üblichen, den Synthesen vorgeschalteten Aktivierungsphase (siehe Abschnitt 3.3.1.) entsprach und als Vergleichsdruck 10 bar gewählt wurde.

Die Auswertung der Ergebnisse der Syntheseversuche erfolgte ab der 5. Syntheseserie mit Hilfe eines Prozeßrechners (siehe Abschnitt 6.5.). Auf die experimentelle Vorgehensweise wird nachfolgend nur eingegangen, sofern sich bei einzelnen Versuchen Abweichungen von ihrer in Abschnitt 3.3.1. dargestellten allgemeinen Form ergeben hatten. Die Zeit zwischen den Syntheseversuchen einer Serie ist nur angegeben, wenn der Abstand mehr als 24 h betrug. Um die Aktivität der verschiedenen Proben nicht nur auf der Basis der Start-Temperaturen vergleichen zu können, wurden außerdem mit Hilfe der kinetischen Konstanten die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 2.4.) für in der Regel zwei Temperaturniveaus (250 und 300°C) ermittelt, von denen wenigstens eines zwischen der Start-Temperatur der Synthese und der maximalen Versuchstemperatur lag. Für die Proben des Fe/V-Kontaktes wurde zusätzlich bei den jeweiligen Synthesetemperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit auch über die Menge der erhaltenen Produkte ($C_1 - C_4$-Kohlenwasserstoffe und CO_2) nach Gleichung (8) bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.2.). Wie das Ergebnis eines später beschriebenen Versuches (siehe Abschnitt 4.3.2.) zeigt, kann bezüglich der Produktmenge der geringe Anteil an C_5^+-Kohlenwasserstoffen näherungsweise vernachlässigt werden. Als Bezugsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeiten diente die Masse der reduzierten Proben und bei verschiedenen Gesamtdrucken kam noch der Partialdruck des Wasserstoffs hinzu (Normierung auf p_{H_2} = 1 bar). Der ebenfalls aus der Produktmenge nach Gleichung (6) (siehe Abschnitt 3.3.2.) errechnete Umsatz von CO (0,1 - 0,4%) bestätigt für alle Syntheseversuche die zuvor gemachte Annahme, daß im differentiellen Bereich gemessen wurde.

Der bei der Auswertung benutzte, mit Hilfe von Indium bestimmte Eichfaktor (E) beträgt abhängig von der Zelle (mehrfacher Austausch) und von der Zusammensetzung des jeweiligen Gasgemisches 1,26 - 1,41 (siehe Abschnitt 2.3.). Die Verstärkungsfaktoren für die Thermospannungen der Probentemperatur

und des differentiellen Wärmeflusses ($\Delta\dot{q}$) wurden, wie bereits erwähnt, vor jedem Versuch mit einem Mikrovoltmeter genau bestimmt und liegen zwischen 492 und 495 (Sollwert = 500) bzw. zwischen 243 und 247 (Sollwert = 250).

4.3.1. Feststoffe

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse der Syntheseversuche mit den standardmäßig vorbehandelten Feststoffen (siehe Tabelle 8, S. 80) sind in Tabelle 13 aufgeführt und, was die Aktivität (CO-Verbrauchsgeschwindigkeit) betrifft, graphisch in Abbildung 9 dargestellt. Da die Start-Temperaturen dieser Synthesen größer waren als 250°C, wurden Reaktionsgeschwindigkeiten nur für 300°C berechnet. Die Ermittlung der Druckabhängigkeit der letzteren bezüglich des Kohlenmonoxids (siehe Abschnitt 2.4.) war in keinem Fall möglich, weil entweder bei nur einem Gesamtdruck (10 bar) gearbeitet worden war (V_2O_3) oder die Aktivität der Probe zeitlich nicht konstant gewesen war (Fe).

Vanadiumoxid

An Vanadiumoxid (V_2O_3) wurden zwei Synthesen bei 10 bar (Gesamtdruck) durchgeführt. Allerdings waren nur die Meßwerte der zweiten vom Rechner erfaßt und ausgewertet worden. Die beiden im Rahmen der Meßgenauigkeit in etwa gleichen Start-Temperaturen der FT-Synthese (290 und 282 ± 5°C) deuten auf eine stabile Aktivität hin. Aus Abbildung 9 ist zu erkennen, daß die (scheinbare) Aktivierungsenergie (Steigung der Meßkurve) mit zunehmender Temperatur kleiner wird (großer Standardfehler von $\bar{E}_a$).

An Kohlenwasserstoffen wurde fast selektiv Methan (94 C-Atom%) gebildet; die restlichen Produkte sind zu fast gleichen Teilen Äthan und Äthen (siehe Tabelle 13). Die Menge an

Tabelle 13: Aktivität und Selektivität der unter Standardbedingungen vorbehandelten Proben der Katalysatoren, Mischungen und Einzelsubstanzen bei gleichen Synthesebedingungen ($P_{ges.}$ = 10 bar und p_{H_2}/p_{CO} = 2)

Substanz	Fe/Mn-Kat.	Fe/V-Kat.	Fe/Mn-M.I	Fe/Mn-M.II	V_2O_5	Fe_2O
(Syn.serien/Vers.-Nr.)	(2/3)	(8/2)	(11/2)	(12/2)	(E1/2)	(E2/2
BET-Oberfläche [m^2/g]						
gesamt	10,7	12,3	10,7	17,6	9,4	1,6
r_p = 1,5 - 50 [nm]	5,0	5,9	5,2	8,9	4,5	0,4
Aktivität						
Start-Temp.$^{1)}_{Syn.}$ [°C]	232	280	252	261	282	254
Kinet. Daten						
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	143	155 ±2,3	153 ±1,3	88 ±0,8	113 ±3,3	140 ±
ln $K^{2)}$	30,1	29,2±0,4	30,5±0,2	16,5±0,2	20,4±0,5	27,5±
$r_{CO} \times 10^3$ [mol/h·g]$^{3)}$	9,4	0,3	1,7	1,0	0,3	1,1
Selektivität						
Synthesetemp. [°C]	295	355	313	348	379	329
CO_2 [Vpm]	554	430	350	346	314	115
CH_4 [Vpm]	173	136	60	234	367	176
$\Sigma KW \leq$ [$Vpm_{C\text{-Atome}}$]	800	375	246	539	392	546
$A_i/A_{CH_4}$$^{4)}$						
i: $C_2^=$	1,24	0,79	0,92	0,53	0,03	0,76
i: C_2	0,13	0,11	0,11	0,16	0,04	0,25
i: $C_3^=$	1,58$^{5)}$	0,79	1,17	0,40	-	0,75
i: C_3		0,07	0,12	0,04	-	0,05
i: $C_4^=$	0,68$^{5)}$	-$^{6)}$	0,72	0,13	-	0,30
i: C_4		-	0,09	0,01	-	-
$C_2^=/C_2$	9,7	7,5	8,3	3,2	0,96	3,1
$C_3^=/C_3$	-	10,8	9,9	10,5	-	16,6
$C_4^=/C_4$	-	-	8,3	8,9	-	-

1) Bei dieser Temperatur erfolgte die erste eindeutige Abweichung der DSC-Kurve von der extrapolierten Basislinie
2) Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden (Dimension von K: kJ/h·g)
3) Berechnet aus den kinetischen Daten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) für T = 300° C
4) Verhältnis der Peakfläche (A) für den jeweiligen Kohlenwasserstoff (i) zu der für CH_4
5) Die entsprechenden Peaks wurden nicht getrennt erfaßt
6) Der entsprechende Peak wurde nicht integriert

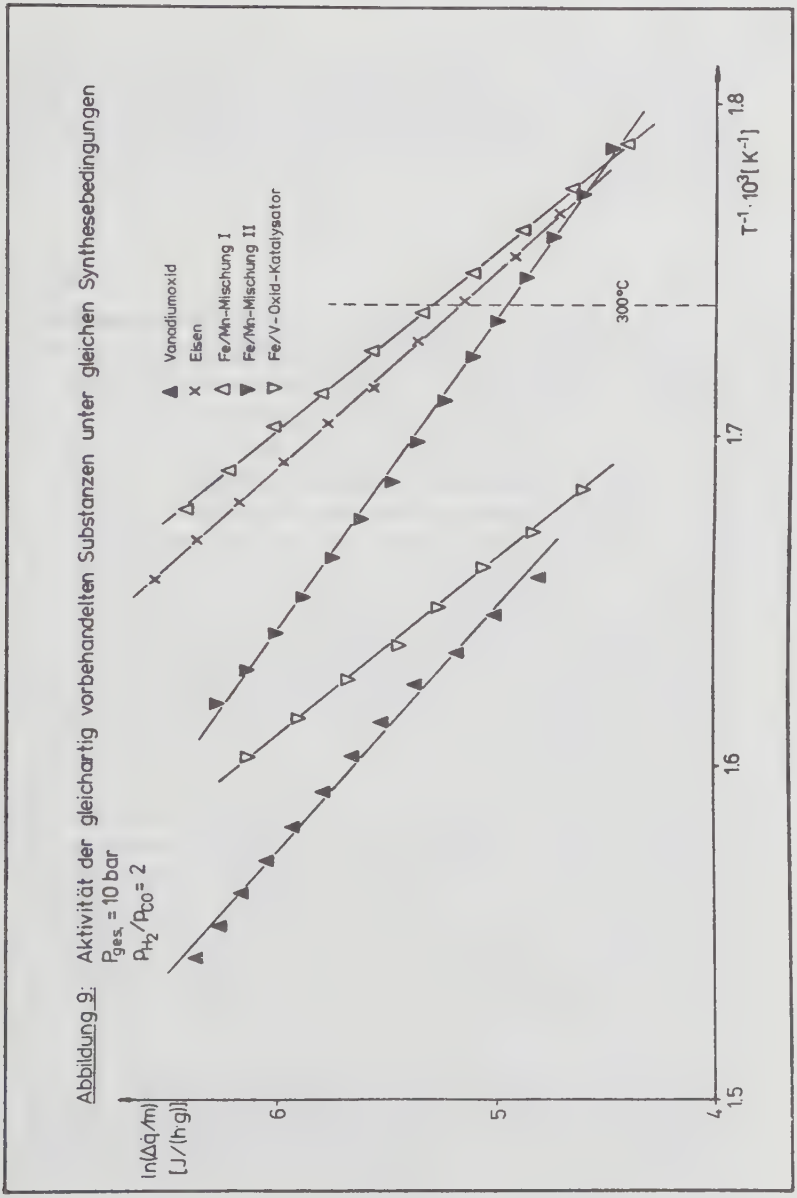


Abbildung 9: Aktivität der gleichartig vorbehandelten Substanzen unter gleichen Synthesebedingungen
$P_{ges.} = 10$ bar
$P_{H_2}/P_{CO} = 2$
ln(Δq/m) [J/(h·g)]
6
5
4
1.5
1.6
1.7
1.8
$T^{-1} \cdot 10^3 [K^{-1}]$
300°C
Vanadiumoxid
Eisen
Fe/Mn-Mischung I
Fe/Mn-Mischung II
Fe/V-Oxid-Katalysator

Kohlenwasserstoffen übertrifft die an CO_2. Somit ist das Ablaufen der Boudouard-Reaktion während der Synthese als unwahrscheinlich anzusehen und die Konstanz des Probengewichtes schließt letztendlich die Bildung von elementarem Kohlenstoff aus.

Eisen

Die Aktivität der Eisenprobe änderte sich von Versuch zu Versuch ($r_{CO} \times 10^3$ in mol/h · g bei 300°C für Syntheseversuch Nr. 1 ($P_{ges.}$ = 10 bar): 1,46; für Nr. 2 (10 bar): 1,08; für Nr. 3 (15 bar): 0,69; für Nr. 4 (10 bar): 0,85 und für Nr. 5 (5 bar): 0,64). Da somit Schlußfolgerungen bezüglich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CO-Partialdruck nicht gezogen werden konnten, sind in Tabelle 13 nur die Ergebnisse des zweiten bzw. mittleren der drei Versuche bei 10 bar aufgeführt. Wie die Start-Temperatur (254°C) und die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bei 300°C ($1,1 \times 10^{-3}$ mol/h · g) zeigen, ist das Eisen trotz wesentlich kleinerer BET-Oberfläche deutlich aktiver als das Vanadiumoxid. Die Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung von 140 kJ/mol verändert sich mit steigender Temperatur nicht (siehe Abbildung 9).

Der Methananteil an den Kohlenwasserstoffen liegt gegenüber dem entsprechenden Wert für das Vanadiumoxid deutlich tiefer, d.h. bei ca. 32 C-Atom%. Die Konzentrationen der übrigen Produkte nehmen mit steigender C-Zahl ab. Das Olefin/Paraffin-Verhältnis von C_3 (16,6) ist wesentlich größer als das von C_2 (3,1). Die Summe aller analysierten Kohlenwasserstoffe, ausgedrückt in C-Atome, übertrifft die gebildete Menge an CO_2 bei weitem.

Nach Abschluß der Syntheseversuche erfolgte noch, wie bereits in Abschnitt 4.1.1. erwähnt, ein TPA-Versuch in reiner CO-Atmosphäre ($P \approx 1$ bar). Die daran anschließend festgestellte Gewichtszunahme der Probe beruht wahrscheinlich auf der

Bildung von Eisencarbid bzw. dem Ablaufen der Boudouard-Reaktion, deren Start-Temperatur von 354 ± 5°C um ca. 25°C über der maximalen Temperatur der zuvor beschriebenen Synthese liegt. Auf der Probe war allerdings kein elementarer Kohlenstoff zu sehen.

Manganoxid

Im Gegensatz zum Vanadiumoxid (V_2O_3) bzw. Eisen zeigte das Manganoxid (Baker) beim Aufheizen bis 526°C und bei einem Gesamtdruck von 10 bar keine meßbare katalytische Aktivität (Hydrierung von Kohlenmonoxid).

4.3.2. Mischungen

In diesem Abschnitt werden die Resultate der Syntheseserien an den ebenfalls standardmäßig vorbehandelten ($T_{Kalz.}$ = 300°C und $T_{Red.}$ = 500°C) Fe/Mn-Mischungen I (11) und II (12) beschrieben. Die Aktivitätsdaten sind in Tabelle 14 aufgelistet und die Abbildungen 10 und 11 stellen die dazugehörigen Arrhenius-Diagramme dar. Zum Zwecke des Vergleichs der beiden Fe/Mn-Mischungen mit den anderen Substanzen sind in Tabelle 13 die jeweiligen Aktivitätsdaten der Versuche bei 10 bar Gesamtdruck nochmals aufgeführt und werden außerdem noch durch die dazugehörigen Produktverteilungen ergänzt. Eine anschauliche graphische Darstellung der Aktivität der verschiedenen Substanzen (eine Ausnahme: Fe/Mn-Kontakt) enthält die Abbildung 9. Da auch hier, wie bei den Einzelsubstanzen, die Start-Temperaturen der Synthese mehr als 250°C betragen (siehe Tabelle 14), wurde die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit (Vergleichsbasis für die Aktivität) nur für 300°C berechnet. Zur Aufdeckung ihrer Abhängigkeit vom CO-Partialdruck wurde letztere außerdem noch auf einen H_2-Partialdruck von 1 bar normiert. Wie die Aktivität der Eisenprobe, so war auch die der beiden Fe/Mn-Mischungen von Ver-

such zu Versuch nicht konstant, d.h. sie nahm hier in der Regel insbesondere bei Mischung I, die im Gegensatz zu Mischung II Cu und K_2CO_3 enthielt, mit fortschreitender Betriebszeit ab. Dieser Sachverhalt wird deutlich zum einen durch die in den Abbildungen 10 bzw. 11 graphisch dargestellten Meßergebnisse von drei ausgewählten Versuchen bei verschieden hohem Gesamtdruck (zeitliche Reihenfolge: siehe Tabelle 14) und zum anderen durch die weiter unten aufgeführten Daten von den übrigen, nicht so ausführlich beschriebenen Versuchen der beiden Serien. Dieses Aktivitätsverhalten der Proben der beiden Mischungen läßt auch hier eine Aussage über den funktionellen Zusammenhang zwischen der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und dem CO-Partialdruck nicht zu. Als weiterer Hinderungsgrund kommen noch die Schwankungen der scheinbaren Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$) während der einzelnen Serien hinzu (siehe Abschnitt 2.4.).

Mischung I (Fe / MnO / ZnO / Cu / K_2CO_3)

Die Syntheseserie an der Probe der Fe/Mn-Mischung I (11) umfaßte 5 Versuche, von denen der erste und fünfte nicht in der Tabelle 14 aufgeführt sind. Der zeitliche Abstand zwischen dem 4. und 5. Versuch betrug mehr als im allgemeinen üblich (24 h), nämlich ca. 72 h. Der zeitliche Verlauf der Aktivität der Mischungsprobe wird deutlich in den für 300°C berechneten jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten (1. Versuch ($P_{ges.}$ = 10 bar): $4{,}37 \times 10^{-4}$; 2. Versuch (10 bar): $3{,}39 \times 10^{-4}$; 3. Versuch (15 bar): $2{,}19 \times 10^{-4}$; 4. Versuch (5 bar): $2{,}81 \times 10^{-4}$; 5. Versuch (5 bar): $1{,}46 \times 10^{-4}$ $mol_{CO}/h \cdot g \cdot bar_{H_2}$). Ein gegenseitiger Vergleich der Geschwindigkeiten bei gleichem Gesamtdruck zeigt, daß, wie bereits erwähnt, die Aktivität von Versuch zu Versuch deutlich abnahm. Unter diesen Gegebenheiten deutet das Ansteigen der normierten CO-Verbrauchsgeschwindigkeit vom 3. zum 4. Versuch auf eine hemmende Wirkung der Erhöhung des Partialdrucks von Kohlenmonoxid hin. Die Aktivitäts- und Selekti-

Tabelle 14: Aktivität der standardmäßig vorbehandelten Fe/Mn-Mischungen bei verschieden hohem Gesamtdruck

Fe/Mn-Mischung (Syntheseserien-Nr.)	I (Fe,MnO,ZnO,Cu,K_2CO_3) (11)			II (Fe,MnO,ZnO) (12)		
BET-Oberfläche [m^2/g]	10,7			17,6		
$P_{ges.}$[1)] [bar]	5 (4)[3)]	10 (2)	15 (3)	5 (4)[3)]	10 (2)	15 (3)
Betriebszeit[2)] [h]	2,42	3,33	4,03	3,35	3,83	1,97
Start-Temp. $T_{Syn.}$[4)] [°C]	272	252	257	268	261	257
Kinetische Daten						
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	121 ±1,7	153 ±1,3	170 ±0,4	109 ±0,8	88 ±0,8	109 ±0,4
Tendenz[5)]	-	=	=	=	+	=
ln K[6)]	22,90 ±0,3	30,45 ±0,2	33,94 ±0,1	20,05 ±0,1	16,52 ±0,2	20,85 ±0,09
$\Delta H_{m,CO}$[7)] [kJ/mol]	108			134		
r_{CO}/p_{H_2}[8)] x 10^4 [mol/h·g·bar]	2,8	3,4	2,2	1,7	2,0	1,4

1) Auf Raumtemperatur bezogene Angabe des Gesamtdrucks bei der Synthese

2) Dauer des einzelnen Syntheseversuchs bzw. Zeit bei $T_{Syn.}$

3) Versuchs-Nr.

4) Bei dieser Temperatur erfolgte die erste eindeutige Abweichung der DSC-Kurve von der extrapolierten Basislinie

5) Angabe über das Verhalten der (scheinbaren) Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur (Abnahme: -; Zunahme: +; keine Änderung: =)

6) Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden (Dimension von K: kJ/h·g)

7) Reaktionswärme pro umgesetztes mol CO (siehe Abschnitt 6.4.)

8) Aus den kinetischen Daten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) für 300°C berechnete und auf p_{H_2} = 1 bar normierte CO-Verbrauchsgeschwindigkeit

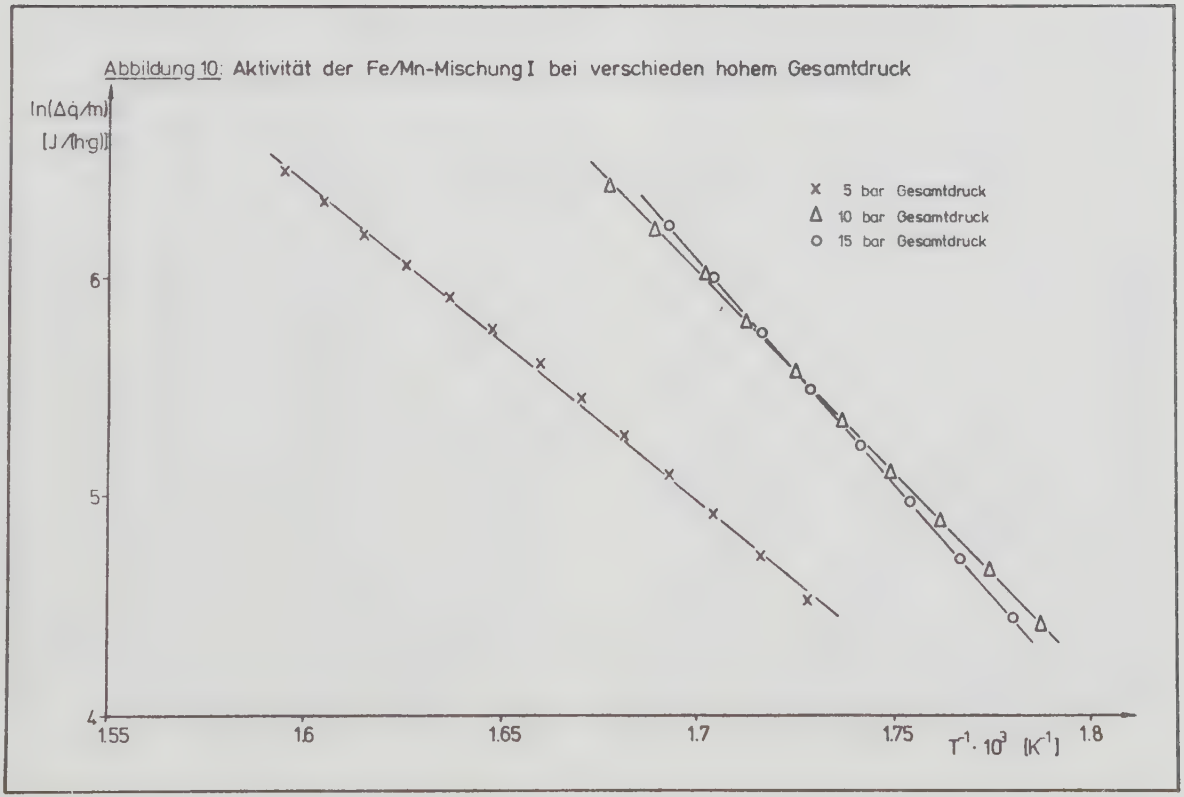


Abbildung 10: Aktivität der Fe/Mn-Mischung I bei verschieden hohem Gesamtdruck
ln(Δq/m)
[J/(h·g)]
6
5
4
1.55
1.6
1.65
1.7
1.75
1.8
T⁻¹ · 10³ (K⁻¹)
5 bar Gesamtdruck
10 bar Gesamtdruck
15 bar Gesamtdruck

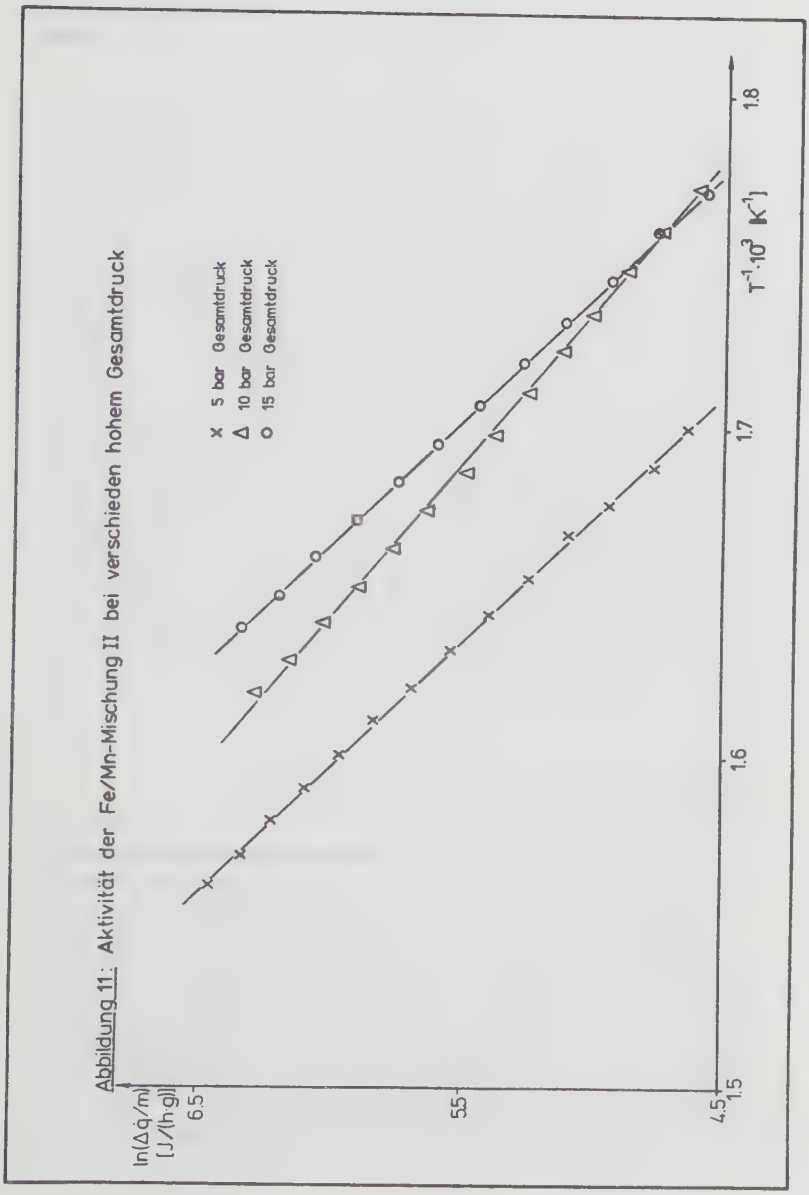


Abbildung 11: Aktivität der Fe/Mn-Mischung II bei verschieden hohem Gesamtdruck
ln(Δq/m) [J/(h·g)]
6.5
5.5
4.5
1.5
1.6
1.7
1.8
T⁻¹·10³ [K⁻¹]
x 5 bar Gesamtdruck
Δ 10 bar Gesamtdruck
o 15 bar Gesamtdruck

vitätsdaten des zweiten Versuchs dieser Serie ($P_{ges.}$ = 10 bar) sind, wie bereits erwähnt, zu Vergleichszwecken auch in der Tabelle 13 dargestellt. Der erste Syntheseversuch jedoch findet ebenso wie der fünfte (krasser Aktivitätsabfall aufgrund der relativ großen Zeitspanne zwischen den Versuchen 4 und 5) keine weitere Berücksichtigung in dieser Arbeit. Die scheinbare Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$) der CO-Hydrierung an der Mischung I liegt auf einem relativ hohen Niveau (siehe Tabellen 13 und 14) und schwankt deutlich von Versuch zu Versuch. Eine Veränderung dieser kinetischen Größe mit der Temperatur ist nur beim 4. Versuch (Gesamtdruck = 5 bar) zu beobachten (siehe Abbildung 10).

Der Methananteil an den analytisch erfaßten Kohlenwasserstoffen beträgt rund 24 C-Atom%. Die entsprechenden Werte für C_2 und besonders für C_3 liegen darüber (siehe Tabelle 13). Das Olefin/Paraffin-Verhältnis ist für C_2 und C_4 gleich (8,3) und wird von dem für C_3 (9,9) übertroffen. Auf der Basis ihres Kohlenstoffgehaltes ist die gebildete Menge an CO_2 wesentlich größer als die an Kohlenwasserstoffen. Dies läßt vermuten, daß die CO-Hydrierung von der Boudouard-Reaktion begleitet wurde.

Mischung II (Fe/MnO/ZnO)

Die abweichend von der allgemeinen Vorgehensweise (siehe Abschnitt 3.3.1.) vorgenommene Überprüfung des Probengewichtes nach der Aktivierungsphase ergab keine signifikante Veränderung desselben (+ 0,1 mg). Wegen des dabei zwangsläufig erfolgten Kontaktes mit Luft (mögliche Reoxidation der Probe) wird auf den ersten der insgesamt vier Versuche dieser Serie (12) nicht näher eingegangen. Die wichtigsten Daten dieses Experimentes sind: Gesamtdruck = 10 bar, Versuchsdauer = 9,1 h, scheinbare Aktivierungsenergie = 109 kJ/mol und Reaktionsgeschwindigkeit bei 300°C = 0,43 x 10^{-4} $mol_{CO}/h \cdot g \cdot bar_{H_2}$. Ein Vergleich des ersten mit dem zweiten Versuch (Gesamtdruck in beiden Fällen = 10 bar) zeigt, daß die Aktivität der Probe

deutlich zunahm (r_{CO} = 2,0 x 10^{-4} $mol_{CO}/h \cdot g \cdot bar_{H_2}$ bei 300°C). Die Aussage über den weiteren Verlauf der Aktivität gestaltet sich schwieriger, da die übrigen Synthesen bei verschiedenen Gesamtdrucken durchgeführt wurden. Vergleicht man also die normierten (p_{H_2} = 1 bar) Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Versuchen 2 und 4 (siehe Tabelle 14), so stellt man fest, daß die Verminderung des CO-Partialdrucks nicht zu einer Erhöhung, wie bei Mischung I, sondern zu einer Herabsetzung derselben führte, d.h. die Aktivität der Probe sank ab. Die scheinbaren Aktivierungsenergien der vier Syntheseversuche sind bis auf die des zweiten gleich groß (109 kJ/mol). Der relativ geringe, aber mit der Temperatur steigende Wert von 88 kJ/mol für die Aktivierungsenergie der zweiten Synthese wurde wahrscheinlich durch die lange Dauer (ca. 9 h) des vorangegangenen Versuches bedingt. Die Aktivitätsdaten des zweiten Versuchs ($P_{ges.}$ = 10 bar) sind, wie im Fall der Mischung I, mit den dazugehörigen Analysenergebnissen ebenfalls in Tabelle 13 aufgeführt. Wie aus Abbildung 9 hervorgeht, ist vor allem im Bereich höherer Temperaturen (T > 300°C) Mischung I aktiver als die Mischung II, die kein Cu und K_2CO_3 enthält und eine vergleichsweise wesentlich größere BET-Oberfläche aufweist.

Der Methangehalt des Produktgases von 43 C-Atom % (bezogen auf die Gesamtmenge der analysierten Kohlenwasserstoffe) ist wesentlich größer als der bei Mischung I. Im Gegensatz zur letzteren übertrifft bei Mischung II die Menge an C_2- die an C_3-Kohlenwasserstoffen. Übereinstimmend nimmt für C_3 das Olefin/Paraffin-Verhältnis den größten Wert (10,5) an. Das entsprechende Verhältnis für C_2 ist mit 3,2 relativ klein (siehe Tabelle 13). Einen Beweis für die Bildung von auch längeren Kohlenwasserstoffen als C_4 lieferte eine Analyse im Rahmen des ersten Versuches dieser Serie bei einem etwas höheren als sonst üblichen Umsatz an CO (0,6 %). Die nachgewiesene Menge an C_5 war aber nur gering (3,5 C-Atom %).

Anders als bei Mischung I ist hier die Menge der analytisch

erfaßten Kohlenwasserstoffe, gerechnet in C_1-Einheiten bzw. C-Atomen, größer als die an CO_2. Nach der Syntheseserie war auf der Mischungsprobe keine sichtbare Abscheidung von elementarem Kohlenstoff festzustellen. Die zum gleichen Zeitpunkt ermittelte Zunahme des Probengewichtes entspricht in etwa der Bildung von Fe_2C.

4.3.3. Katalysatoren

Der Inhalt dieses Abschnittes besteht im wesentlichen aus der Beschreibung der Abhängigkeit des Syntheseverhaltens der verschiedenen Katalysatorproben von den experimentellen Bedingungen ihrer Vorbehandlung (siehe Tabelle 8, S. 80) bzw. den dadurch bedingten unterschiedlichen Porenstrukturen (siehe Tabelle 12). Außerdem wird hier, soweit entsprechende zuverlässige Ergebnisse vorhanden sind, auch der Einfluß der Höhe des Gesamtdrucks auf die Aktivität und Selektivität einer Probe dargestellt. Die Voraussetzungen für die Bestimmung der funktionellen Beziehung zwischen der Höhe des CO-Partialdrucks und der der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.4.) sind nur bei den Syntheseserien 6 (Fe/Mn-Katalysator) und 9 (Fe/V-Katalysator) gegeben. Die Resultate der an den unter Standardbedingungen vorbehandelten Proben der beiden Katalysatoren bei 10 bar Gesamtdruck durchgeführten Synthesen (Serien 2 und 8) sind zu Vergleichszwecken (siehe Abschnitt 4.3.4.) ebenfalls in Tabelle 13 aufgeführt. Das Fehlen von Analysenwerten für C_4 bei den Syntheseserien 7 und 8 beruht auf der zwischenzeitlichen Verwendung eines anderen Integrators (Minigrator), der 50 % weniger Einheiten für eine Peakfläche lieferte als der sonst benutzte (HP 3380). Eine zuverlässige manuelle Auswertung der entsprechenden Peaks war wegen ihrer geringen Größe nicht möglich. Ähnliches gilt auch für die technisch bedingte schlechte Olefin/Paraffin-Trennung bezüglich

C_3 bei den Syntheseserien 1 und 2 (siehe Abschnitt 3.3.2.).

Fe/Mn-Oxid-Katalysator

Da während der Synthesereihen 1 bis 4 die Aktivität der jeweiligen Katalysatorprobe bei einem Gesamtdruck von 10 bar am zeitlich stabilsten war, sind nur die Ergebnisse dieser Versuche in Tabelle 15 aufgelistet. Was nun die Serien 5 und 6 anbetrifft, so sind in derselben Tabelle zusätzlich auch die Resultate angegeben, die bei 5 und 15 bar gewonnen wurden. Die Abbildungen 12 und 13 stellen die zu diesen beiden Serien gehörigen Arrhenius-Diagramme dar.

Auf der Basis der Ergebnisse der Synthesen bei 10 bar Gesamtdruck wird nachfolgend zunächst der Einfluß der unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen (siehe Tabelle 8, S. 80) auf die Aktivität des Fe/Mn-Katalysators beschrieben. Das geeignete Maß für diese Katalysatoreigenschaft ist in diesem Zusammenhang die für 250°C berechnete (normierte) CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.4.). Betrachtet man die entsprechenden Ergebnisse für die bei 300°C reduzierten Proben, so kann man feststellen, daß mit steigender Kalzinierungstemperatur (300 → 900°C) diese Geschwindigkeit von 15×10^{-4} (höchster Wert von allen Versuchen) auf $0{,}01 \times 10^{-4}$ mol/h · g · bar (niedrigster Wert von allen Versuchen) absinkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft dagegen ein Minimum, wenn die H_2-Behandlung der Proben bei 500°C erfolgte (siehe Tabelle 15). Geht man bei der Ergebnisbeschreibung von einer festen Temperatur der thermischen Behandlung aus und beträgt diese 300 bzw. 600°C, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit von 15×10^{-4} bzw. $1{,}72 \times 10^{-4}$ auf $0{,}88 \times 10^{-4}$ bzw. $0{,}33 \times 10^{-4}$ mol/h · g · bar, wenn die Temperatur der reduktiven Behandlung von 300 auf 500°C steigt. Fand die Temperung aber bei 900°C statt, dann bewirkt dieselbe Temperaturänderung bei der Reduktion genau das Gegenteil, d.h. der Wert der kinetischen Größe steigt von $0{,}01 \times 10^{-4}$ auf $4{,}4 \times 10^{-4}$ mol/h · g · bar. Vergleicht

Tabelle 15: Aktivität und Selektivität des bei unterschiedlichen Bedingungen vorbehandelten Fe/Mn-Oxid-Katalysators

Syntheseserien-Nr.	1	2	3	4	5			6		
$T_{Kalz.}$ [1)°C]	300		600		900					
$T_{Red.}$ [2)°C]	300	500	300	500	300			500		
BET-Oberfläche[m^2/g]										
gesamt	11,9	10,7	8,3	6,8	3,2			10,4		
r_P = 1,5 - 50[nm]	7,2	5,0	3,6	2,1	2,0			5,2		
$P_{ges.}$ [3)bar]	10				5 (2)[4]	10 (3)	15 (4)	5 (4)	10 (2)	15 (3)
Aktivität										
Start-Temp.$_{Syn.}$ [5)°C]	188	232	197	235	288	296	301	187	179	184
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	109	143	116	129	113 ±3	142 ±4,3	131 ±2,5	120 ±0,7	120 ±1	128 ±3
r_{CO}/p_{H_2} [6)] x 10^4[mol/h·g·bar]										
für T = 250°C	15[7)]	0,88	1,72	0,33	(0,07)	(0,01)	(0,02)	6,1	4,4	3,9
für T = 300°C	(-)	(15,6)	(17,6)	4,42	0,70	0,23	0,29	(67,6)	(48,5)	(51,8)
Selektivität										
CH_4-Anteil[8)C-Atom %]	25	22	45	30	40	49	58	23	24	25
$C_2^=/C_2$	6,1	9,7	4,7	6,9	7,7	4,7	3,4	6,5	4,9	4,3
$C_3^=/C_3$	-[9)]	-[9)]	6,6	9,8	16,1	10,9	8,4	7,2	5,0	4,2
$C_4^=/C_4$	-	-	-	8,0	-[10)]	-[10)]	-	5,6	3,8	2,9

1)12 h Behandlung bei dieser Temperatur in Ar 2)12 h Behandlung bei dieser Temperatur in H_2 3)Auf Raumtemperatur bezogener Gesamtdruck des Synthesegases 4)Versuchs-Nr. 5)Bei dieser Temperatur erfolgte die erste eindeutige Abweichung der DSC-Kurve von der extrapolierten Basislinie 6)Aus den kinetischen Daten ($\bar{E}_a$,K,$\Delta H_{m,CO}$) berechnete und auf p_{H_2} = 1 bar normierte CO-Verbrauchsgeschwindigkeit; die Werte in Klammern liegen nicht im Bereich zwischen T_{Start} und $T_{Versuchsende}$ 7)Dieser Wert beruht auf einem Schätzwert für $\Delta H_{m,CO}$ 8)Bezogen auf die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe 9)Peaks wurden nicht getrennt integriert 10)Nur einer der beiden Peaks wurde vom Integrator erfaßt

man die entsprechenden Start-Temperaturen der Synthese an den verschieden vorbehandelten Katalysatorproben miteinander (siehe Tabelle 15), so ergibt sich das gleiche Bild wie oben. Genau umgekehrt wie die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit verhält sich die scheinbare Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$) für die CO-Hydrierung, wenn die Temperatur der H_2-Behandlung der Proben von 300 auf 500°C steigt. Wählt man als Bezugsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit statt der Masse die BET-Oberfläche der reduzierten Katalysatorproben, so bleiben die festgestellten Aktivitätsunterschiede zwischen den Proben erhalten, denn die Oberfläche (Gesamt- als auch Mesoporenbereich) änderte sich unter dem Einfluß der verschiedenen Vorbehandlungsbedingungen zwar in der gleichen Richtung wie die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch in deutlich geringerem Maße (siehe Tabelle 15).

Die Beeinflussung der Produktverteilung für den Fe/Mn-Katalysator durch die Art seiner Vorbehandlung ist nicht so gravierend. Der Methananteil an der Menge aller analytisch erfaßten Kohlenwasserstoffe liegt bei den bei 300°C reduzierten Proben auf einem höheren Niveau (25, 45 und 49 C-Atom %) als bei den bei 500°C reduzierten (22, 30 und 24 C-Atom %). Das Olefin/Paraffin-Verhältnis bezüglich C_2 steigt dagegen mit der Reduktionstemperatur (siehe Tabelle 15). Die niedrigsten Werte für dieses Verhältnis ($C_2 - C_4$) weist das Produktspektrum der bei 900°C kalzinierten und bei 500°C reduzierten Katalysatorprobe auf (Syntheseserie 6). Dieser Sachverhalt wird später im Rahmen der Diskussion (siehe Abschnitt 5.3.2.) ausführlicher behandelt.

Aufgrund verbesserter Experimentiertechnik, wie z.B. Meßwerterfassung und -auswertung durch einen Rechner (siehe Abschnitte 3.1.3. und 6.5.), und größerer zeitlicher Stabilität der Aktivität der bei 900°C getemperten Proben (Syntheseserien 5 und 6) wurden auch die dazugehörigen Versuche bei 5 und 15 bar genauer ausgewertet, um den Einfluß des Gesamtdrucks bzw. des CO-Partialdrucks auf das Syntheseverhalten dieser Katalysatorproben beschreiben zu können. Wie aus Ab-

bildung 12 (5. Syntheseserie) zu ersehen ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gesamtdruck; allerdings ist der dadurch bedingte Unterschied zwischen den Werten für den 1. ($P_{ges.}$ = 5 bar) und 2. Syntheseversuch (10 bar) nicht so groß wie der zwischen den Daten für die 2. (10 bar) und 3. Synthese (15 bar) dieser Serie. Vergleicht man nun die auf einen H_2-Partialdruck von 1 bar normierten CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten für 250 bzw. 300°C (siehe Tabelle 15) miteinander und setzt, wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 4.3.2.), einen hemmenden Einfluß des CO-Partialdrucks voraus, dann kann man folgern, die Aktivität nimmt vom zweiten zum dritten Versuch zu. Die für die drei Synthesen ermittelten Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie sind recht unterschiedlich (113, 142 und 131 kJ/mol), daher ist die Bestimmung des genauen funktionellen Zusammenhangs zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem CO-Partialdruck in diesem Fall nicht möglich (siehe Abschnitt 2.4.). Eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Gesamtdruck ist aus den Meßergebnissen nicht zu erkennen.

Die Syntheseaktivität der bei 900°C kalzinierten und bei 500°C reduzierten Probe des Fe/Mn-Kontaktes (Syntheseserie 6) ist zeitlich relativ konstant. Dies zeigt ein Vergleich der (normierten) CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten für den ersten, hier nicht weiter beschriebenen und den zweiten Versuch, die beide bei 10 bar durchgeführt wurden. Die (normierte) Reaktionsgeschwindigkeit (T = 300°C) bei der ersten Synthese ($\bar{E}_a$ = 125 kJ/mol) beträgt nämlich 47,5 x 10^{-4} und die bei der zweiten 48,5 x 10^{-4} mol/h · g · bar. Wie der Abbildung 13 zu entnehmen ist, steigt die Geschwindigkeit der CO-Hydrierung mit zunehmendem Gesamtdruck. Nach Erfüllung der ersten Bedingung (konstante Aktivität) ist bei den Versuchen 2 und 4 auch die zweite Voraussetzung für die Ermittlung des Exponenten des CO-Partialdrucks (siehe Abschnitt 2.4.) gegeben, d.h. gleiche Werte (120 kJ/mol) für die scheinbare Aktivierungsenergie. Das Ergebnis dieser Berechnung lautet m = -0,5. Eine Veränderung der Aktivierungsener-

Abbildung 12: Aktivität des Fe/Mn-Katalysators (Syntheseserie 5) bei verschieden hohem Gesamtdruck

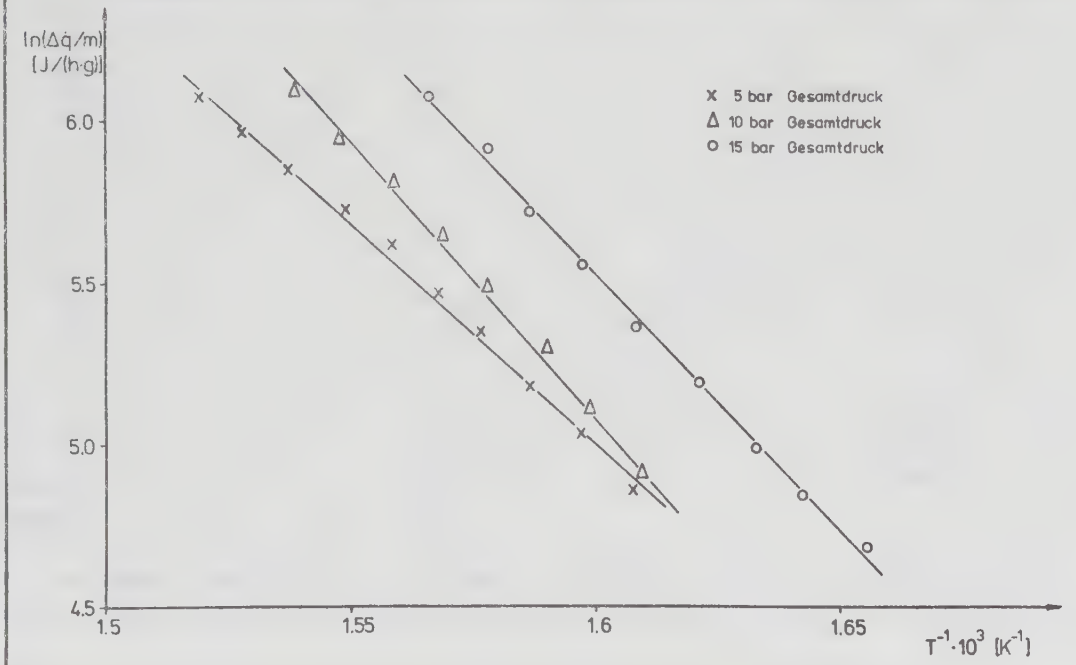
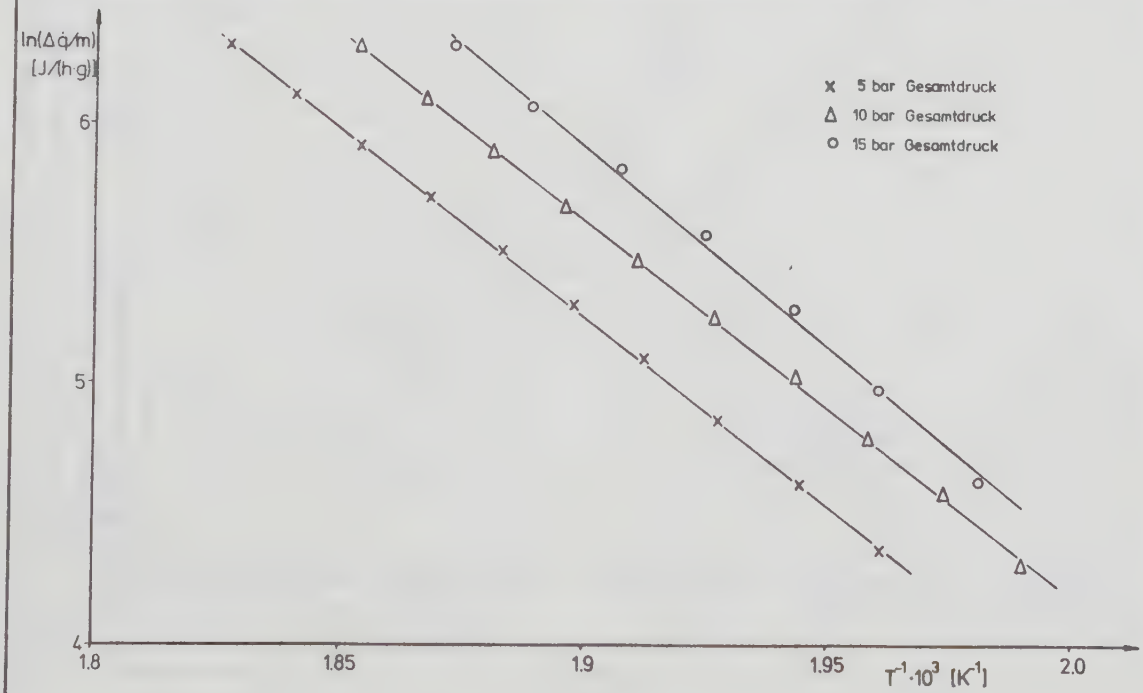


Abbildung 13: Aktivität des Fe/Mn-Katalysators (Syntheseserie 6) bei verschieden hohem Gesamtdruck



gie mit zunehmender Temperatur ist nur bei der 3. Synthese ($P_{ges.}$ = 15 bar) zu beobachten (siehe Abbildung 13).

Was nun den Einfluß des Gesamtdrucks auf die Produktverteilung anbetrifft, so kann man sagen, daß mit steigendem Druck (5 → 15 bar) besonders bei der fünften aber auch bei der sechsten Syntheseserie der Methananteil an der Gesamtmenge der analytisch erfaßten Kohlenwasserstoffe zunimmt und das Olefin/Paraffin-Verhältnis für C_2 - C_4-Kohlenwasserstoffe kleiner wird (siehe Tabelle 15).

Nach den Syntheseserien 1 bis 4 wurde jeweils die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff und damit verbunden eine Zunahme des Probengewichtes festgestellt, auch wenn die höchste Synthesetemperatur unterhalb von 300°C lag (vgl. Abschnitt 4.1.2.). Die bei 900°C getemperten Proben des Fe/Mn-Katalysators zeigten in diesem Zusammenhang dagegen ein anderes Verhalten. So ergab die Wägung der Katalysatorprobe am Ende der Versuchsreihe 5 einen Gewichtsverlust, der eine mögliche Kohlenstoffablagerung als unwahrscheinlich erscheinen läßt und eine Steigerung des Reduktionsgrades von 73 auf 93 % bedeutet. Die nach Abschluß der Syntheseserie 6 ermittelte Zunahme des Probengewichtes entspricht genau der Bildung von Fe_2C. Das Vorhandensein von elementarem Kohlenstoff auf der Probe konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden.

Im Rahmen der 3. Syntheseserie wurden zwei identisch vorbehandelte Katalysatorchargen eingesetzt, um die Reproduzierbarkeit der Aktivität zu überprüfen. Letzteres geschah durch die Bestimmung der jeweiligen Temperatur, bei der eine vorgegebene Wärmebildungsgeschwindigkeit ($\Delta\dot{q}_{min.}$ = 0,42 mJ/sec) erreicht wurde (siehe Abschnitt 2.4.). Ausgewertet wurde in dieser Hinsicht jeweils das Thermogramm der ersten Synthese ($P_{ges.}$ = 5 bar). Die besagte Temperatur beträgt für die 1. Probe 244°C und für die zweite 245°C, d.h. diese beiden Katalysatorproben waren bezüglich der CO-Hydrierung im Rahmen der Meßgenauigkeit

gleich aktiv. Im Gegensatz zur zweiten wurde von der ersten Charge nach der H_2-Behandlung das Gewicht (an Luft) ermittelt. Dieser Vorgang wirkte sich auf den Verlauf der Meßkurve bei der anschließenden Synthese etwas störend aus, d.h. Auftreten eines durch die Reduktion der teilweise reoxidierten Probe bedingten zusätzlichen thermischen Effektes.

Fe/V-Oxid-Katalysator

Wie in diesem Abschnitt an passender Stelle noch genauer erläutert, bleibt während der Syntheseserie 9 die Aktivität der Probe des Fe/V-Katalysators trotz größerer Zeitabstände zwischen den einzelnen Versuchen (48 und 120 h) in etwa konstant. Im Verlauf der Serien 8 und 10 steigt diese jedoch etwas an. Versuchsreihe 7 schließlich stellt in diesem Zusammenhang einen Sonderfall dar, weil nach der 3. Synthese dieser Serie das Probengewicht überprüft wurde (Ergebnis: -0,2 mg). Daß der dabei erfolgte Kontakt mit der Luft eine Reoxidation dieser Probe hervorgerufen hatte, zeigen die Ergebnisse der drei darauf folgenden Versuche, nämlich Veränderung der Aktivität des Katalysators und erhöhter CO_2-Gehalt des Produktgases, bedingt durch die erneute Reduktion der Probe. Wie bereits in der Einleitung des Abschnittes 4. erwähnt, wurden für alle Synthesen an den verschiedenen Proben des Fe/V-Katalysators CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten nicht nur mit Hilfe der kinetischen Konstanten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$), sondern auch über die jeweilige Menge aller analysierten kohlenstoffhaltigen Produkte berechnet (siehe Abschnitte 2.4. und 3.3.2.). Ein gegenseitiger Vergleich dieser auf unterschiedliche Weise gewonnenen Geschwindigkeitswerte (T = Synthesetemperatur) zeigt, daß die Differenzen innerhalb der einzelnen Wertepaare (siehe Tabelle 17) in den meisten Fällen den Bereich der geschätzten Meßgenauigkeit von ± 10 % für die letztere der obigen Berechnungsarten nicht überschreiten. Von einer Ausnahme (Serie 8: 15 bar-Versuch) abgesehen, ändert sich die scheinbare Akti-

vierungsenergie der CO-Hydrierung in keinem Fall mit der Temperatur (siehe Abbildungen 15 - 18).

Auf der Grundlage der Resultate von den jeweiligen Synthesen bei 10 bar Gesamtdruck wird auch hier zuerst der Einfluß der unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen auf die Aktivität des Fe/V-Katalysators beschrieben. Wie die Werte für die (normierten) Reaktionsgeschwindigkeiten (r_{CO}/p_{H_2}) bei 250 und 300°C (siehe Tabelle 16) zeigen, nimmt unabhängig von der Temperatur der H_2-Behandlung die Syntheseaktivität dieses Katalysators zu, wenn die Temperatur der thermischen Behandlung von 300 auf 600°C steigt. Unabhängig nun von der jeweiligen Kalzinierungstemperatur führt eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C dagegen zu einer deutlichen Abnahme der Aktivität. Dies folgt z.B. aus den Werten für die (normierte) Reaktionsgeschwindigkeit bei 250°C (siehe Tabelle 16). Der vorstehend beschriebene Sachverhalt wird verdeutlicht durch die graphische Darstellung (Arrhenius-Diagramm) der einzelnen Meßdaten der betreffenden Versuche in der Abbildung 14. Bei der Betrachtung dieses Diagramms kann man feststellen, daß die Anhebung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C einen größeren Einfluß auf die Aktivität des Fe/V-Kontaktes hat als die der Kalzinierungstemperatur von 300 auf 600°C. Vergleicht man die jeweilige Aktivität der unterschiedlich vorbehandelten Katalysatorproben auf der Basis der Start-Temperaturen der Synthese miteinander, dann ist nur der größere Effekt klar erkennbar (siehe Tabelle 16). Die scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung liegt für die bei 300°C reduzierten Proben auf einem deutlich tieferen Niveau als die für die bei 500°C reduzierten bzw. weniger aktiven. Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht, wie im allgemeinen üblich, auf die Masse, sondern auf die BET-Oberfläche der reduzierten Probe, so werden dadurch die vorstehend aufgezeigten Aktivitätsunterschiede noch größer, denn die Oberfläche (Gesamt- und auch Mesoporenbereich) des Fe/V-Katalysators änderte sich unter dem

Tabelle 16: Aktivität des bei unterschiedlichen Bedingungen vorbehandelten Fe/V-Oxid-Katalysators

Syntheseserien-Nr.	7			8			9			10		
$T_{Kalz.}$ [1] [°C]	300						600					
$T_{Red.}$ [2] [°C]	300			500			300			500		
BET-Oberfläche [m^2/g]												
gesamt	2,0			12,3			0,5			12,8		
r_P - 1,5 - 50 (nm)	0,8			5,9			0,1			6,5		
$P_{ges.}$ [3] [bar]	5 (7) [4]	10 (1)	15 (2)	5 (4) [4]	10 (2)	15 (3)	5 (6) [4]	10 (3)	15 (4)	5 (5) [4]	10 (6)	15 (7)
Start-Temp. $_{Syn.}$ [5] [°C]	171	170	171	284	280	282	178	172	173	280	272	263
Kinetische Daten												
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	93	86	90	151	155	146	120	118	119	148	159	159
	± 2,0	± 1,0	± 0,5	± 2,3	± 2,3	± 4,0	± 0,6	± 1,1	± 1,5	± 0,8	± 1,7	± 3,8
ln K [6]	20,14	18,46	19,67	28,58	29,16	27,78	26,53	26,64	27,05	27,97	30,89	31,71
	±0,4	±0,2	±0,1	±0,4	±0,4	±0,7	±0,1	±0,2	±0,3	±0,1	±0,3	±0,7
$\Delta H_{m,CO}$ [7] [kJ/mol]	142			110			165			110		
r_{CO}/p_{H_2} [8] x 10^4 [mol/h·g·bar]												
für T = 250°C	8,5	4,2	3,9	(0,07)	(0,03)	(0,03)	9,3	7,0	5,5	(0,1)	(0,06)	(0,1)
für T = 300°C	(54,9)	(23,4)	(23,5)	1,4	0,6	0,6	(103)	(74,8)	(60,6)	1,9	1,5	2,3

1) 12 h Behandlung bei dieser Temperatur in Ar 2) 12 h Behandlung bei dieser Temperatur in H_2 3) Auf Raumtemperatur bezogener Gesamtdruck des Synthesegases 4) Versuchs-Nr. 5) Bei dieser Temperatur erfolgte die erste eindeutige Abweichung der DSC-Kurve von der extrapolierten Basislinie 6) Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden (Dimension von K: kJ/h·g) 7) Reaktionswärme pro umgesetztes mol CO (siehe Abschnitt 6.4.) 8) Aus den kinetischen Daten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) berechnete und auf p_{H_2} = 1 bar normierte CO-Verbrauchsgeschwindigkeit; die Werte in Klammern liegen nicht im Bereich zwischen T_{Start} und $T_{Versuchsende}$

Abbildung 14: Aktivität des verschiedenartig vorbehandelten Fe/V-Katalysators

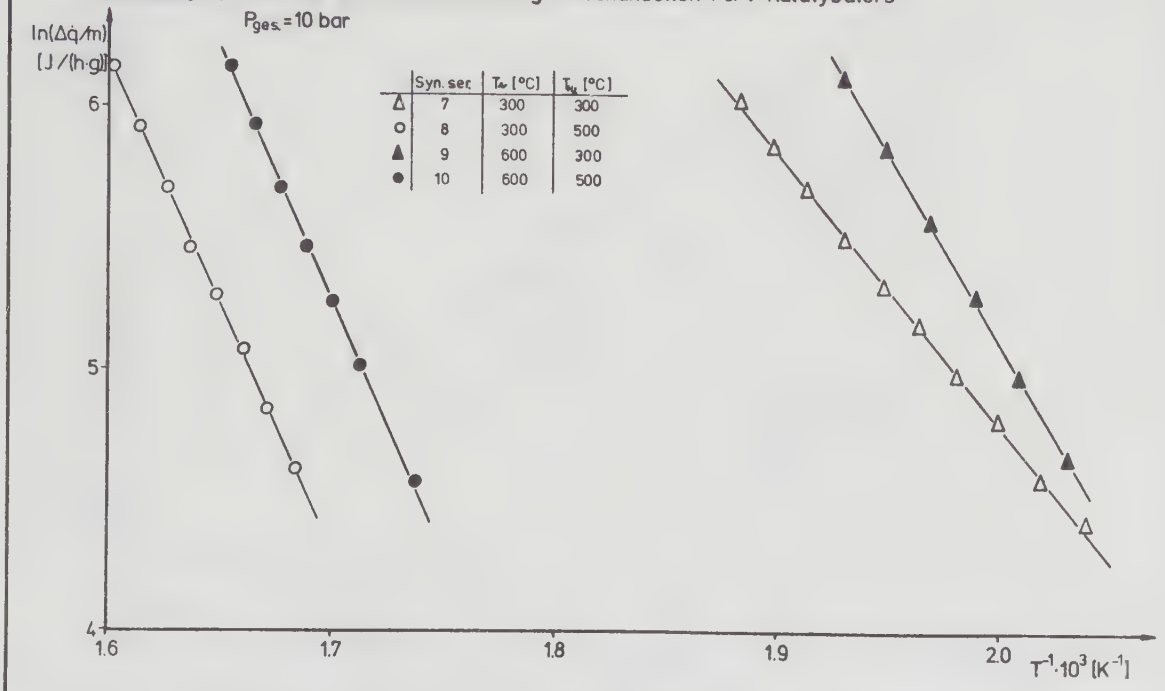
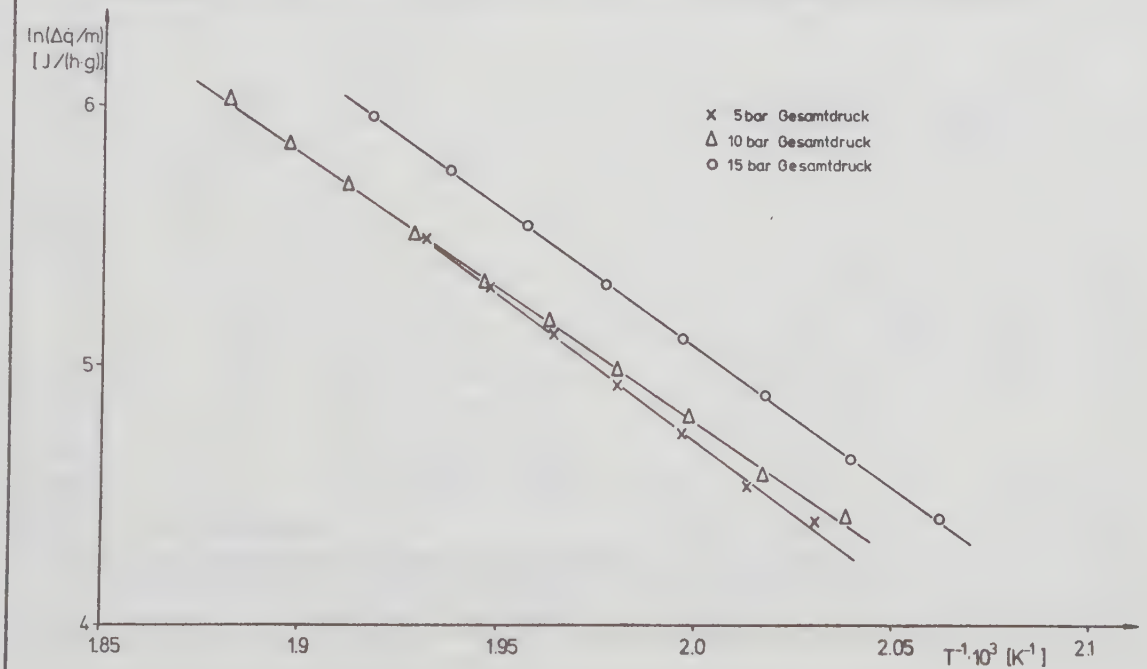


Abbildung 15: Aktivität des Fe/V-Katalysators (Syntheseserie 7) bei verschieden hohem Gesamtdruck



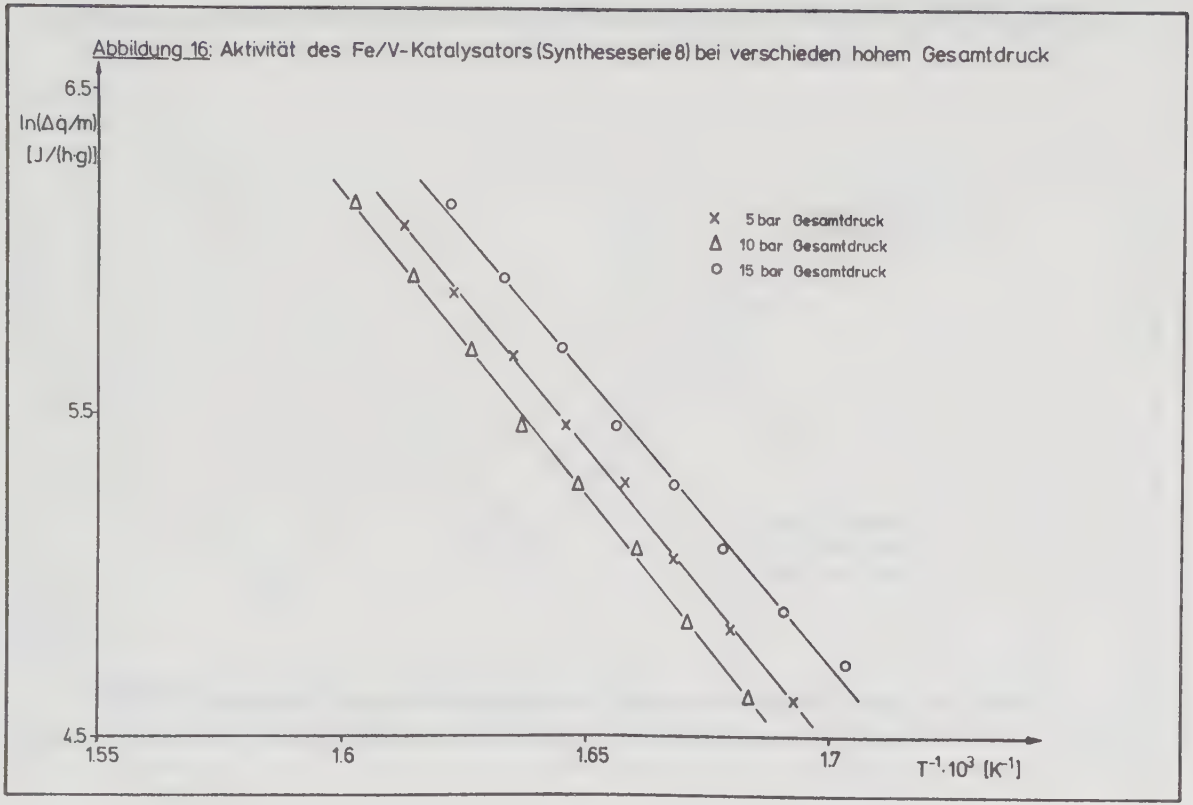


Abbildung 16: Aktivität des Fe/V-Katalysators (Syntheseserie 8) bei verschieden hohem Gesamtdruck
6.5
ln(Δq̇/m)
[J/(h·g)]
5.5
4.5
1.55
1.6
1.65
1.7
T⁻¹·10³ [K⁻¹]
5 bar Gesamtdruck
10 bar Gesamtdruck
15 bar Gesamtdruck

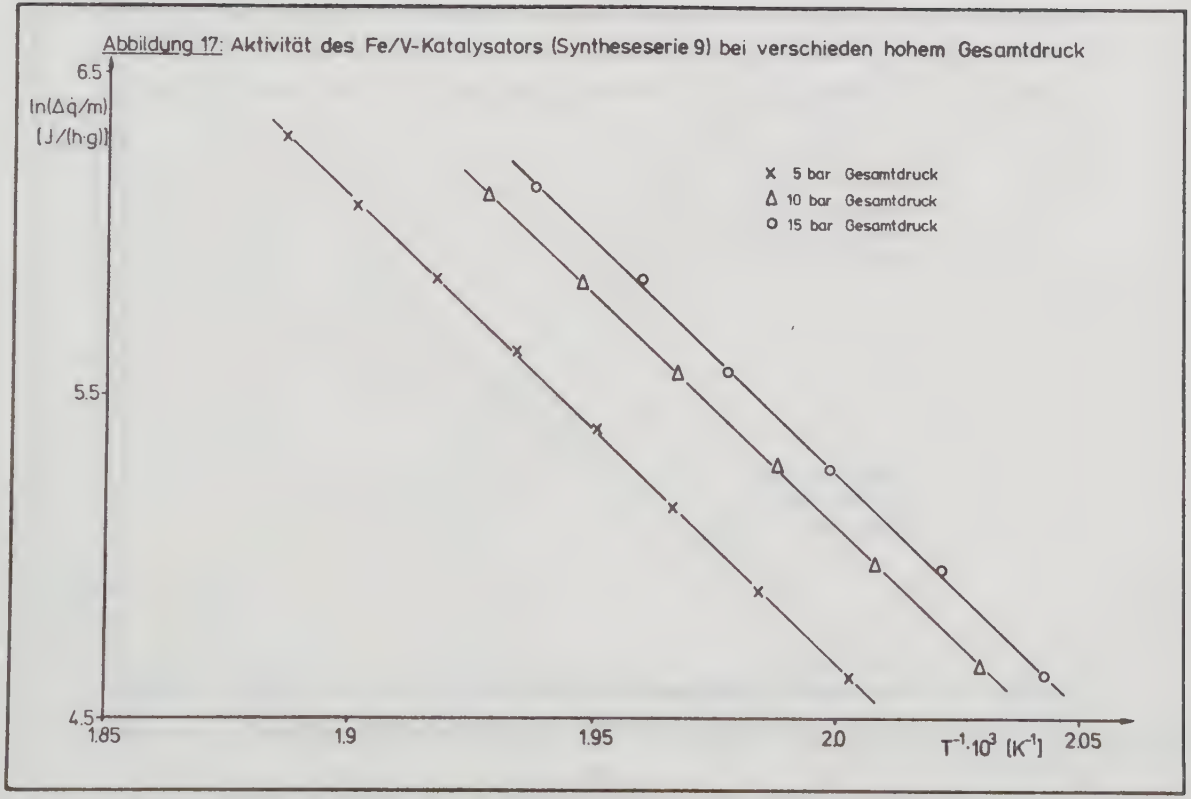


Abbildung 17: Aktivität des Fe/V-Katalysators (Syntheseserie 9) bei verschieden hohem Gesamtdruck
6.5
ln(Δq̇/m)
[J/(h·g)]
5.5
4.5
1.85
1.9
1.95
2.0
2.05
T⁻¹·10³ [K⁻¹]
× 5 bar Gesamtdruck
Δ 10 bar Gesamtdruck
○ 15 bar Gesamtdruck

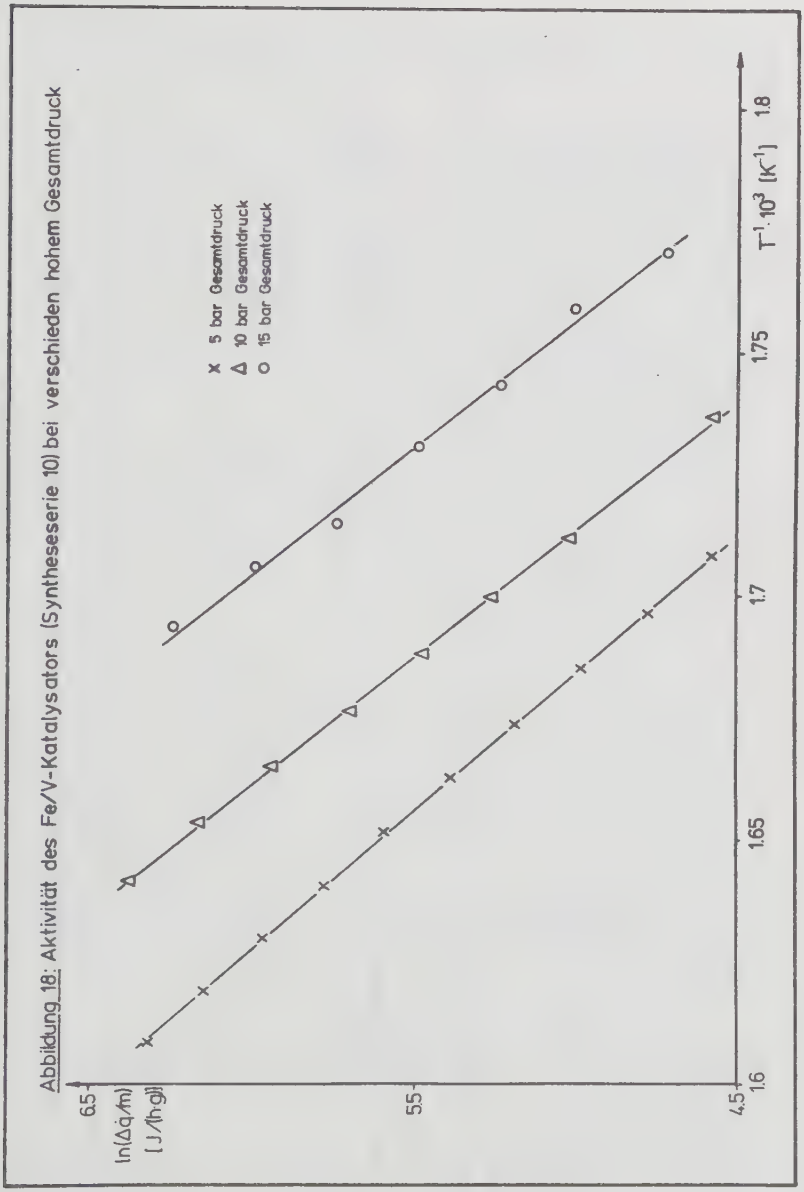


Abbildung 18: Aktivität des Fe/V-Katalysators (Syntheseserie 10) bei verschieden hohem Gesamtdruck
ln(Δq/m) [J/hg]
6.5
5.5
4.5
1.6
1.65
1.7
1.75
1.8
T⁻¹·10³ [K⁻¹]
x 5 bar Gesamtdruck
Δ 10 bar Gesamtdruck
o 15 bar Gesamtdruck

Tabelle 17: Selektivität des bei unterschiedlichen Bedingungen vorbehandelten Fe/V-Oxid-Katalysators

Syntheseserien-Nr.	7			8			9			10		
$T_{Kalz.}$ [1) {°C}]	300			300			600			600		
$T_{Red.}$ [2) {°C}]	300			500			300			500		
$P_{ges.}$ [3) bar]	5 (7)[4]	10 (1)	15 (2)	5 (4)[4]	10 (2)	15 (3)	5 (6)[4]	10 (3)	15 (4)	5 (5)[4]	10 (6)	15 (7)
Synthesetemp. [°C]	252	262	254	356	355	352	257	251	250	349	333	315
CO_2 [Vpm]	145	187	234	478	430	474	144	124	152	480	450	457
CH_4 [Vpm]	112	167	99	102	136	150	244	284	282	143	159	137
$\Sigma KW \hat{=}$ [$Vpm_{C\text{-Atome}}$]	259	324	201	335	375	391	447	507	546	460	523	445
U_{CO} [5) %]	0,16	0,21	0,19	0,38	0,35	0,38	0,24	0,25	0,28	0,39	0,39	0,37
r_{CO} [6) $\times 10^3$ mol/h·g]												
ber. aus d. Produktmenge	2,1	2,6	2,4	6,2	5,5	6,1	3,3	3,4	3,8	5,5	5,5	5,1
(ber. aus kin. Daten)	(2,3)	(3,3)	(3,4)	(6,1)	(5,1)	(6,1)	(3,3)	(3,7)	(4,2)	(5,4)	(5,4)	(6,1)
A_i/A_{CH_4} [7)]												
i: $C_2^=$	0,36	0,14	0,17	1,02	0,79	0,71	0,13	0,12	0,13	0,87	0,77	0,67
i: C_2	0,34	0,38	0,43	0,12	0,11	0,11	0,31	0,33	0,36	0,11	0,14	0,12
i: $C_3^=$	0,48	0,27	0,25	1,07	0,79	0,72	0,24	0,22	0,25	0,82	0,82	0,79
i: C_3	0,12	0,15	0,17	0,07	0,07	0,07	0,10	0,12	0,13	0,06	0,09	0,11
i: $C_4^=$	-[8)]	-	-	-	-[8)]	-[8)]	-	-	-	0,35	0,43	0,45
i: C_4	-[8)]	-[8)]	-[8)]	-	-	-	0,06	-[8)]	0,07	-[8)]	0,05	0,08
$C_2^=/C_2$	1,0	0,4	0,4	8,5	7,5	6,7	0,4	0,4	0,4	7,9	5,7	5,4
$C_3^=/C_3$	3,9	1,8	1,5	15,4	10,8	10,5	2,4	1,9	1,9	13,3	9,6	7,2
$C_4^=/C_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,8	5,8

1) 12 h Behandlung bei dieser Temperatur in Ar 2) 12 h Behandlung bei dieser Temperatur in H_2 3) Auf Raumtemperatur bezogener Gesamtdruck des Synthesegases 4) Versuchs-Nr. 5) Berechnet aus der Menge der C-haltigen Produkte 6) CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bei Synthesetemperatur 7) Verhältnis der Integratorfläche für den jeweiligen Kohlenwasserstoff (i) zu der für CH_4 8) Peak wurde nicht integriert

Einfluß der verschiedenen Vorbehandlungsbedingungen größenmäßig genau entgegengesetzt zu seiner Aktivität.

Auf die Produktverteilung des Fe/V-Katalysators hat die Höhe der Kalzinierungstemperatur keinen signifikanten Einfluß (siehe Tabelle 17). Die der Reduktionstemperatur dagegen wirkt sich, wie nachfolgend erläutert, recht deutlich auf seine Selektivität aus; dabei ist allerdings zu beachten, daß die betreffenden Synthesetemperaturen nicht gleich groß sind (siehe Abschnitt 5.3.2.). Der Methananteil an der jeweiligen Menge aller analysierten Kohlenwasserstoffe ist bei den bei 300°C reduzierten Proben (45 - 55 C-Atom %) größer als der bei den bei 500°C reduzierten (30 - 40 C-Atom %). In noch stärkerem Maße beeinflußt die Höhe der Reduktionstemperatur die Olefin/Paraffin-Verhältnisse und insbesondere das für C_2. Letzteres steigt nämlich unabhängig von der Kalzinierungstemperatur und vom Gesamtdruck auf einen um mehr als das zehnfache höheren Wert an (1 Ausnahme), wenn die Temperatur der H_2-Behandlung von 300 auf 500°C zunimmt (siehe Tabelle 17). Schließlich bleibt in diesem Zusammenhang noch anzumerken, daß das Olefin/Paraffin-Verhältnis für C_3 stets größer ist als das für C_2.

Die Abhängigkeit der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck äußert sich im allgemeinen dadurch, daß sie mit zunehmendem Druck ansteigt (siehe Abbildungen 15 - 18). In dieser Beziehung bildet die Syntheseserie 8 teilweise eine scheinbare Ausnahme. Der bereits weiter oben skizzierte zeitliche Verlauf der Aktivität innerhalb der einzelnen Versuchsserien wird nachfolgend anhand der Reaktionsgeschwindigkeit für eine bestimmte Temperatur ausführlicher beschrieben. Die Start-Temperaturen der Synthese sind für diesen Zweck nicht geeignet, da die auftretenden Unterschiede meistens klein sind und die Bestimmung dieser Temperaturen mit einem relativ großen Fehler behaftet ist (siehe Abschnitt 3.3.1.).

Von der Syntheseserie 7 sind nur die Ergebnisse des ersten, des zweiten und des siebten Versuches in den Tabellen 16 und 17 bzw. Abbildung 15 dargestellt. Ein Vergleich der 1. mit der 3. Synthese (Gesamtdruck in beiden Fällen = 10 bar) auf der Basis der (normierten) Reaktionsgeschwindigkeit bei 250°C (r_{CO} (1) = 4,2 x 10^{-4} und r_{CO} (3) = 5,38 x 10^{-4} mol/h·g·bar) zeigt, daß die Aktivität mit der Betriebszeit etwas zunahm. Die beiden Start-Temperaturen der Synthese differieren allerdings nur um 4°C voneinander (unterschiedliche $\bar{E}_a$). Durch die bereits erwähnten Folgen der Bestimmung des Probengewichtes (Luftkontakt der Probe) nach dem 3. Versuch sind die Ergebnisse der Versuche 4, 5 und 6 ($P_{ges.}$ in allen Fällen = 5 bar) nur bedingt aussagefähig und die Wahl bezüglich des 5 bar-Versuchs fiel daher auf die 7. Synthese. Alle Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$) liegen zwischen 83 und 101 kJ/mol. Die jeweilige Dauer der isothermen Versuchsphase (T = $T_{Syn.}$) betrug bei dieser Serie ca. 1 bis 2 Stunden.

Die Versuchsreihe 8 besteht aus vier Synthesen, von denen die erste hier jedoch nicht ausführlich dargestellt wird, da der zeitliche Abstand zwischen ihr und den übrigen Versuchen ca. 216 Stunden beträgt (Korrektur des Rechnerprogramms). Vergleicht man trotz dieses Umstandes die (normierte) Reaktionsgeschwindigkeit (T = 300°C) für den 1. und 4. Versuch (Gesamtdruck jeweils = 5 bar) miteinander (r_{CO} (1) = 0,2 x 10^{-4} und r_{CO} (4) = 1,43 x 10^{-4} mol/h·g·bar), so ist ein Anstieg der Aktivität mit der Versuchszeit unverkennbar. Der letztere Sachverhalt ist auch aus Abbildung 16 zu ersehen, denn die Meßpunkte der 4. Synthese (5 bar) liegen über denen der vorangegangenen 2. Untersuchung (10 bar), d.h. die Wirkung des tieferen Gesamtdrucks wurde durch die zeitliche Zunahme der Aktivität übertroffen. Die scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung schwankt innerhalb dieser Serie nur um ca. ± 4 kJ/mol. Eine Veränderung dieser kinetischen Größe mit der Temperatur ist allein beim 3. Versuch (15 bar) zu beobachten (siehe Abbildung 16). Die jewei-

lige Betriebszeit (isotherme Versuchsphase) lag bei dieser Serie zwischen 1,5 und 3 Stunden.

Wie bereits erwähnt, blieb während der Syntheseserie 9 die Katalysatorprobe in etwa gleich aktiv. Von den insgesamt 6 Versuchen wurden für die Darstellung in den Tabellen 16 und 17 bzw. Abbildung 17 der dritte (10 bar), vierte (15 bar) und sechste (5 bar) ausgewählt, da deren Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie am wenigsten voneinander abwichen. Ein gegenseitiger Vergleich der Aktivitätsdaten der Synthesen 3 und 5 (Gesamtdruck in beiden Fällen = 10 bar) zeigt eine gute Übereinstimmung derselben, d.h. die beiden Start-Temperaturen der Synthese sind gleich groß (172°C), die Temperaturen für das Erreichen einer vorgegebenen Wärmebildungsgeschwindigkeit ($\Delta\dot{q}_{min.}$ = 0,42 mJ/sec) differieren nur um 1°C und die normierten Reaktionsgeschwindigkeiten bei 250°C (r_{CO} (3) = 7,0 x 10^{-4} und r_{CO} (5) = 7,2 x 10^{-4} mol/h·g·bar) unterscheiden sich nur wenig voneinander. Was nun die Geschwindigkeiten der CO-Hydrierung bei 300°C (r_{CO} (3) = 74,8 x 10^{-4} und r_{CO} (5) = 68,4 x 10^{-4} mol/h·g·bar) anbetrifft, so ist die auftretende größere Differenz auf die verschieden hohe Aktivierungsenergie ($\bar{E}_a$ (3) = 118 und $\bar{E}_a$ (5) = 113 kJ/mol) zurückzuführen. Ein entsprechender Aktivitätsvergleich zwischen den Versuchen 2 und 6 (Gesamtdruck in beiden Fällen = 5 bar) führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Die zeitliche Stabilität der Katalysatoraktivität wird außerdem noch durch die relativ langen Zeitabstände zwischen den ausgewählten Versuchen (48 h und 120 h) unterstrichen. Das Vorliegen von konstanter Aktivität und fast gleich großen Aktivierungsenergien gestattete bei dieser Serie die Ermittlung des Exponenten für den CO-Partialdruck (siehe Abschnitt 2.4.). Das Resultat dieser Berechnung lautet m = -0,5. Die jeweilige Betriebszeit lag bei dieser Reihe zwischen 0,5 und 3 Stunden.

Von den sieben Versuchen im Rahmen der 10. Syntheseserie wurden nur die letzten drei (Verbesserung der Basislinie in den Thermogrammen) vollständig ausgewertet und ihre Er-

gebnisse in den Tabellen 16 und 17 bzw. Abbildung 18 dargestellt. Vergleicht man die auf einen Wasserstoffpartialdruck von 1 bar normierte CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (T = 300°C) für die Synthesen 6 ($P_{ges.}$ = 10 bar) und 7 ($P_{ges.}$ = 15 bar) miteinander und setzt dabei voraus, daß eine Erhöhung des CO-Partialdrucks sich geschwindigkeitsmindernd auswirkt (vgl. Abschnitt 4.3.2.), so kann man einen Anstieg der Aktivität vom 6. zum 7. Versuch feststellen (siehe Tabelle 16). Diese Zunahme ist auch in Abbildung 18 zu sehen, denn die Verdopplung des Gesamtdrucks von 5 auf 10 bar bewirkt eine etwas kleinere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als die Anhebung von 10 auf 15 bar. Gleich große Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie (159 kJ/mol) weisen nur die Synthesen 6 und 7 auf. Die Dauer der isothermen Phase der einzelnen Synthesen lag bei dieser Serie zwischen 0,2 und 2 h.

Allgemein kann man in bezug auf die Selektivität der Fe/V-Katalysatorproben feststellen, daß mit zunehmendem Gesamtdruck in der Regel der Methananteil (in C-Atom %) an den analysierten Kohlenwasserstoffen größer wird, die Olefin/Paraffin-Verhältnisse der C_2-C_4-Kohlenwasserstoffe kleiner werden und in den meisten Fällen die Konzentration an CO_2 (C-Atom %) im Produktgas abnimmt (siehe Tabelle 17).

Was das CO_2/Kohlenwasserstoff-Verhältnis im Produktspektrum anbetrifft, so ist dies, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei den bei 300°C reduzierten bzw. aktiveren Proben kleiner und bei den bei 500°C reduzierten bzw. weniger aktiven größer eins (siehe Tabelle 17). Die zuletzt genannten Proben nahmen außerdem im Verlauf der Syntheseversuche an Gewicht zu, wohingegen die zuerst genannten leichter wurden. Beschreibt man diesen Sachverhalt quantitativ durch den Reduktionsgrad der jeweiligen Katalysatorprobe, so heißt das, daß dieser während der Syntheseserie 8 bzw. 10 von 60 auf 47 % bzw. von 73 auf 59 % fiel aber nach der Serie 7 bzw. 9 statt 8 18 % bzw. statt 43 53 % betrug. Nach Abschluß der Versuchsreihen 7 - 10 war auf den Katalysatorproben kein

elementarer Kohlenstoff zu sehen. Ausführlich diskutiert werden die vorstehenden Beobachtungen und Ergebnisse in Abschnitt 5.3.2.

4.3.4. Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse

An dieser Stelle werden die wichtigsten Resultate bezüglich des Syntheseverhaltens der Hauptkomponenten (Fe, MnO und V_2O_3), der Fe/Mn-Mischungen (I und II) und der Entwicklungskatalysatoren (Fe/Mn und Fe/V) zusammenfassend dargestellt. Die drei wesentlichen Gesichtspunkte sind dabei die Beeinflussung der Aktivität und Selektivität bei der CO-Hydrierung durch

- die Art der katalytischen Substanz (Vergleichsbasis: gleiche Bedingungen bei der Vorbehandlung und der Synthese),
- die Vorbehandlungsbedingungen (Grundlage: gleiche Synthesebedingungen),
- die Höhe des Gesamtdrucks bzw. die der miteinander gekoppelten Partialdrucke von H_2 und CO.

Die Basis für die Aktivitätsvergleiche sind vor allem die aus den kinetischen Konstanten errechneten CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten für 250 und/oder 300°C (siehe Abschnitt 2.4.). Bei den Versuchen mit dem Fe/V-Kontakt wurden außerdem Reaktionsgeschwindigkeiten zusätzlich für die jeweilige Synthesetemperatur ermittelt, und zwar sowohl mit Hilfe der kinetischen Parameter, als auch über die Menge der analytisch erfaßten Produkte. In den meisten Fällen sind die Differenzen zwischen diesen auf verschiedene Weise erhaltenen Geschwindigkeitswerten kleiner als ± 10 %. Im Gegensatz zu den kleinen spiegeln sich größere Aktivitätsunterschiede ebenfalls in der Höhe der betreffenden Start-Temperaturen der Synthese deutlich wieder.

Ergebnisse von Versuchen im Rahmen der Syntheseserie 3 zeigen, daß unter der Voraussetzung gleicher Bedingungen bei der Vorbehandlung und der Synthese die Aktivität einer Substanzprobe reproduzierbar ist (siehe Abschnitt 4.3.3.). Das Aktivitätsverhalten der verschiedenen Proben war unter dem Gesichtspunkt der zeitlichen Stabilität nicht einheitlich und wird deshalb weiter unten an jeweils passender Stelle beschrieben.

Eine stetige Veränderung der scheinbaren Aktivierungsenergie mit der Temperatur wurde nur in wenigen Fällen beobachtet. Allerdings ist der Mittelwert dieses kinetischen Parameters ($\bar{E}_a$) innerhalb einer Serie für die einzelnen Synthesen meistens nicht gleich groß. Trotz dieser Schwankungen sind jedoch zwischen den verschiedenen Versuchsreihen deutlich Niveauunterschiede zu erkennen. Auf die wesentlichen Punkte des Syntheseverhaltens der untersuchten Substanzen wird unter Hinzuziehung von entsprechender Literatur in Abschnitt 5.3. nochmals eingegangen und die festgestellten Aktivitäts- bzw. Selektivitätsunterschiede werden bei dieser Gelegenheit, soweit möglich, gedeutet.

Die gaschromatographisch erfaßten Syntheseprodukte sind in der Regel das CO_2 und die C_1 bis C_4-Kohlenwasserstoffe. Eine Analyse bei höherem CO-Umsatz (siehe Abschnitt 4.3.2.) zeigte, daß bei den Synthesen auch eine geringe Menge an C_5 (3,5 C-Atom %) gebildet worden war.

Aktivität und Selektivität der standardmäßig vorbehandelten Feststoffe, Mischungen und Katalysatoren unter gleichen Synthesebedingungen

Die Substanzen, deren Syntheseverhalten hier miteinander verglichen wird, wurden alle gleichartig vorbehandelt, d.h. 12 h bei 300°C getempert und 12 h bei 500°C reduziert. Als Vergleichsbasis dienen die bei einem Gesamtdruck von 10 bar durchgeführten Synthesen, die bis auf eine Ausnahme (Fe/Mn-

Kontakt: 3. Versuch) den jeweils zweiten Versuch einer Serie darstellen. Der zeitliche Verlauf der Aktivität innerhalb der einzelnen Serien wurde bereits in den Abschnitten 4.3.1. - 3. detailliert beschrieben und wird deshalb hier nur kurz zusammengefaßt. Gleichbleibende bzw. zunehmende Tendenz zeigt sich in diesem Zusammenhang beim Vanadiumoxid bzw. beim Fe/V-Katalysator und mehr oder weniger fallende Tendenz ist bei den beiden Fe/Mn-Mischungen, beim Fe/Mn-Kontakt und beim Eisen zu beobachten. Unter Zugrundelegung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit bei 300°C und ihrer später beschriebenen Abhängigkeit von den Partialdrucken der beiden Reaktanden ergibt eine Abschätzung (Standpunkt: 2. Versuch), daß während einer Serie die maximale Zunahme der Aktivität einer Probe unter 100 % liegt bzw. die größte Abnahme derselben weniger als 50 % beträgt. Abgesehen von einer Ausnahme (Vanadinoxid) war nach Abschluß der hier besprochenen Versuchsreihen das Gewicht der jeweiligen Probe größer als vorher. Elementarer Kohlenstoff war in diesem Zusammenhang allerdings nur auf dem Fe/Mn-Kontakt festzustellen. Der gegenseitige Vergleich der Aktivität und Selektivität der nicht standardmäßig vorbehandelten Katalysatorproben erfolgt erst im Abschnitt 5.3.

Zur Beurteilung der Aktivität der Substanzen werden die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten (T = 300°C), die Start-Temperaturen der Synthese (siehe Tabelle 18) und die graphische Darstellung der jeweiligen Meßwerte für den gesamten durchfahrenen Temperaturbereich (siehe Abbildung 9, S. 125) herangezogen. Von den drei Hauptkomponenten der Kontakte zeigte nur das MnO ($T_{Versuchsende}$ = 526°C) keine meßbare katalytische Aktivität. Beim Vergleich der Aktivitätsdaten für die verschiedenen Substanzen (siehe Tabelle 18) stellt man fest, daß der Fe/Mn-Kontakt am aktivsten war, und zwar auch dann, wenn man dabei die ausnahmsweise Verwendung der Gasmischung O (60 % H_2/30 % CO/10 % Ar) berücksichtigt. Die ähnlich zusammengesetzte Fe/Mn-Mischung I (siehe Abschnitt 3.2.) hat zwar eine nahezu identische Porenstruktur (siehe Tabelle 12), doch ist ihre Aktivität deutlich kleiner. Eine

Tabelle 18: Aktivität und Selektivität der unter Standardbedingungen vorbehandelten Proben der Feststoffe, Mischungen und Katalysatoren bei gleichen Synthesebedingungen (p_{H_2}/p_{CO} = 2 und $p_{ges.}$ = 10 bar)

Substanz	Fe/Mn-Kat.	Fe/Mn-Misch. I	Fe/Mn-Misch. II	Fe	V_2O_3	Fe/V-Kat.
BET-Oberfläche [m^2/g]	10,7	10,7	17,6	1,6	9,4	12,3
Aktivität						
Start-Temp. $_{Syn.}$ [1)] [°C]	232	252	261	254	282	280
r_{CO} [2)] x 10^3 [mol/h·g]	9,4 (8,5) [3)]	1,7	1,0	1,1 (0,15) [4)]	0,3	0,3
r_{CO} [2)] x 10^3 [mol/h·m^2]	0,88 (0,8) [3)]	0,16	0,06	0,69 (0,1) [4)]	0,03	0,02
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	143	153	88 [5)]	140	113 [6)]	155
Selektivität						
Synthesetemp. [°C]	295	313	348	329	379	355
CH_4-Anteil [7)] [C-Atom%]	22	24	43	32	94	36
$C_2^=/C_2$	9,7	8,3	3,2	3,1	≈ 1	7,5
$C_3^=/C_3$	- [8)]	9,9	10,5	16,6	-	10,8
$C_4^=/C_4$	- [8)]	8,3	8,9	- [9)]	-	- [9)]
CO_2/KW	< 1	> 1	< 1	< 1	< 1	> 1

1) Bei dieser Temperatur erfolgte die erste eindeutige Abweichung der DSC-Kurve von der extrapolierten Basislinie
2) Mit Hilfe der kinetischen Daten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) für T = 300°C berechnete CO-Verbrauchsgeschwindigkeit
3) Der mit dem Ansatz: $r_{CO} = k \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-0,5}$ berechnete Wert in Klammern würde sich ergeben, wenn statt Gasmischung 0 (60 % H_2/30 % CO/10 % Ar) Gasmischung 1 oder 2 (50 % H_2/25 % CO/25 % Ar) benutzt worden wäre
4) Der Eisenanteil des Fe/Mn-Katalysators und der Fe/Mn-Mischungen liegt zwischen 13 und 14 Ma.%; der Geschwindigkeitswert in Klammern stellt einen ebenso hohen Prozentsatz der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (Fe) dar
5) Steigende Tendenz mit zunehmender Temperatur
6) Fallende Tendenz mit zunehmender Temperatur
7) Bezogen auf die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe
8) Keine ausreichende Olefin/Paraffin-Trennung auf der Porapak Q-Säule
9) Einer der beiden Peaks wurde vom Integrator nicht erfaßt

noch etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit (T = 300°C) bzw. höhere Start-Temperatur weist die Fe/Mn-Mischung II auf, die kein Cu und kein K_2CO_3 enthält. Der Unterschied zwischen den beiden Mischungen tritt klarer zutage, wenn man ihre Aktivität bei höheren Temperaturen betrachtet (siehe Abbildung 9) und/oder wenn man die Geschwindigkeit der CO-Hydrierung statt auf die Masse auf die BET-Oberfläche der Proben bezieht. Die Aktivität des Eisens liegt, wie aus Abbildung 9 (S. 125) zu ersehen ist, fast im ganzen untersuchten Temperaturbereich zwischen der von Mischung I und II. Der gegenseitige Vergleich der entsprechenden Werte für die beiden Aktivitätskriterien (siehe Tabelle 18) führt zu demselben Resultat. Berücksichtigt man, daß die Fe/Mn-Mischungen und der Fe/Mn-Katalysator zu nur ca. 13 - 14 % aus Eisen bestehen, so ist in diesem Zusammenhang die Syntheseaktivität des Eisens in seiner reinen Form am geringsten (Vergleichsbasis: auf die Probenmasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit). Sie entspricht in etwa der Aktivität der Mischung II, wenn man als Bezugsgröße für die Geschwindigkeit die BET-Oberfläche der Proben wählt. Da die Aktivität der vorstehend beschriebenen Substanzen übereinstimmend fallende Tendenz aufweist, ist die Beibehaltung der aufgezeigten Unterschiede mit fortschreitender Versuchsdauer als wahrscheinlich anzusehen.

Wie die Werte für die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (T = 300°C) und die Start-Temperaturen der Synthese zeigen, sind das Vanadinoxid und der Fe/V-Kontakt etwa gleich aktiv (siehe Tabelle 18). Erst im oberen Teil des durchfahrenen Temperaturbereichs nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für den Katalysator relativ zu der für das V_2O_3 zu (siehe Abbildung 9). Da die Aktivität des Fe/V-Kontaktes im Gegensatz zu der des Vanadinoxids mit fortschreitender Versuchszeit anstieg, ist mit einem größer werdenden Unterschied zu rechnen. Die Syntheseaktivität (Reaktionsgeschwindigkeit) des Eisens (zweite Hauptkomponente) ist im Fe/V-Katalysator auch bei Berücksichtigung der Höhe seines Anteils geringer als in der reinen Form (siehe Tabelle 18).

Vergleicht man die Aktivitätsdaten für die beiden Entwicklungskatalysatoren miteinander, so stellt man fest, daß der Fe/Mn-Kontakt deutlich aktiver ist als der Fe/V-Kontakt.

Die scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung ($\bar{E}_a$) liegt für die hier beschriebenen Substanzen bis auf zwei Ausnahmen (Mischung II und V_2O_3) auf einem relativ hohen Niveau (140 - 155 kJ/mol). Mit steigender Temperatur ändern sich nur die beiden niedrigen Aktivierungsenergien, und zwar nimmt die für das V_2O_3 ab, während die für die Fe/Mn-Mischung II größer wird (siehe Abbildung 9). Bei den anderen Versuchen mit der Mischung II konnte derartiges nicht beobachtet werden und die Aktivierungsenergie beträgt jeweils 109 kJ/mol (siehe Abschnitt 4.3.2.).

Hinsichtlich der Selektivität (CO-Hydrierung) der an dieser Stelle beschriebenen Substanzen kann man sagen, daß der Fe/Mn-Kontakt und die Mischung I für den Methananteil an der Menge der analysierten Kohlenwasserstoffe die geringsten Werte aufweisen (siehe Tabelle 18). An reinem Eisen und besonders an Mischung II wurde verhältnismäßig mehr Methan gebildet. In diesem Zusammenhang gilt ähnliches auch für den Fe/V-Katalysator, während von reinem V_2O_3 an Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich Methan erzeugt wurde. Beim reinen Eisen und bei der Fe/Mn-Mischung II ist im Vergleich zu den anderen Substanzen das Olefin/Paraffin-Verhältnis für C_2 klein. Bei allen Substanzen übertrifft dieses Verhältnis für die C_3-Kohlenwasserstoffe sowohl das für C_2 als auch das für C_4. Die bei der Synthese erzeugte Menge an CO_2 ist nur beim Fe/V-Kontakt und bei der Fe/Mn-Mischung I größer als diejenige an Kohlenwasserstoffen (Berechnungsbasis: C_1-Einheiten bzw. C-Atome). Die Synthesetemperaturen der eisenhaltigen Substanzen (siehe Tabelle 18) liegen alle unter oder nur wenig über der an reinem Eisen in CO-Atmosphäre (1 bar) bestimmten Start-Temperatur der Boudouard-Reaktion (354°C).

Aktivität und Selektivität der verschiedenartig vorbehandelten Proben der beiden Katalysatoren unter gleichen Synthesebedingungen

Der Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen (siehe Tabelle 8, S. 80) auf das Verhalten von Substanzen bei der CO-Hydrierung wurde nur anhand der beiden Entwicklungskatalysatoren untersucht. Als Vergleichsgrundlage dienen die bei einem Gesamtdruck von 10 bar durchgeführten Synthesen. Der zeitliche Verlauf der Aktivität innerhalb der einzelnen Serien wurde bereits im Abschnitt 4.3.3. ausführlich beschrieben und wird deshalb hier nur kurz zusammengefaßt. Mit fortschreitender Versuchszeit fiel die Aktivität bei den Synthesereihen 1 - 4 (Fe/Mn-Kontakt) ab, sie blieb in etwa konstant bei den Reihen 5, 6 (Fe/Mn-Kontakt) sowie 9 (Fe/V-Katalysator) und stieg bei den Serien 7, 8 und 10 (Fe/V-Katalysator) an. Die aufgetretenen Veränderungen betragen auch in diesen Fällen, wie weiter oben, maximal nicht mehr als 100 (Zunahme) bzw. 50 % (Abnahme) von der Aktivität (CO-Verbrauchsgeschwindigkeit) der hier beschriebenen Versuche.

Nach Abschluß der Versuchsreihen 5, 7 und 9 ($T_{Red.}$ = 300°C) war eine Abnahme (weitergehender O_2-Entzug durch das Synthesegas) und nach den Serien 2, 4, 6, 8 und 10 ($T_{Red.}$ = 500°C) eine Zunahme des Probengewichtes zu verzeichnen. Für die Syntheseserien 1 und 3 trifft letzteres ebenfalls zu. Die bei 300°C mit H_2 behandelten Proben haben zu Beginn der Synthesen einen Reduktionsgrad, der mehr oder minder klar unter 100 % liegt (8 - 85 %). Stets höhere Werte weisen im Vergleich dazu die bei 500°C reduzierten Katalysatorproben auf (60 - 100 %). Nur nach den Serien 1 - 4 (Fe/Mn-Kontakt) war auf den betreffenden Katalysatorproben elementarer Kohlenstoff deutlich sichtbar. Die Start-Temperatur der Boudouard-Reaktion (reines Fe: 354°C) wird nur von den Synthesetemperaturen der 5. Versuchsreihe (bei 900°C getemperter Fe/Mn-Katalysator) erheblich übertroffen.

Zur Beurteilung der Aktivität der verschieden vorbehandelten Katalysatorproben werden die jeweilige Start-Temperatur der Synthese und die auf einen H_2-Partialdruck von 1 bar normierte CO-Verbrauchsgeschwindigkeit herangezogen, die mit Hilfe der kinetischen Konstanten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) für 250 und 300°C berechnet wurde. In diesem Zusammenhang beziehen sich diese Geschwindigkeiten nicht nur auf die Masse der Proben, sondern alternativ auch auf deren BET-Oberfläche. Dies führt, wie anschließend noch genauer beschrieben wird, zu unterschiedlichen Resultaten.

Generell kann man bei der Betrachtung der Aktivität der verschieden vorbehandelten Katalysatorproben feststellen, daß ausgehend von jeweils einer festen Kalzinierungs- bzw. Reduktionstemperatur die Erhöhung der Temperatur der H_2-Behandlung von 300 auf 500°C einen größeren Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren hat als die Steigerung der Temperatur der thermischen Behandlung um 300°C (siehe Tabellen 15 und 16). Bei den relativ aktiveren Proben liegt die mittlere scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung ($\bar{E}_a$) auf einem niedrigeren Niveau (90 - 120 kJ/mol) als bei den weniger aktiven (140 - 160 kJ/mol). Eine gewisse Sonderstellung innerhalb der letzteren Gruppe nimmt die Aktivierungsenergie der bei 600°C getemperten und bei 500°C reduzierten Probe des Fe/Mn-Katalysators (4. Syntheseserie) ein, denn sie beträgt nur 129 kJ/mol. Die vorstehend aufgezeigte Niveaudifferenz bei den Aktivierungsenergien hat zur Folge, daß mit zunehmender Temperatur die Aktivitätsunterschiede kleiner werden.

Die unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen wirken sich im einzelnen auf die Aktivität der beiden Katalysatoren wie folgt aus. Geht man bei der Betrachtung der Aktivität des Fe/Mn-Katalysators von einer der beiden Reduktionstemperaturen aus und zwar zunächst von 300°C, so zeigt sich, daß mit steigender Kalzinierungstemperatur (300 → 900°C) die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (T = 250°C) von ihrem höchsten auf ihren niedrigsten Stand fällt (siehe Tabelle 15). Das

Größenverhältnis dieser beiden Werte entspricht ungefähr einem Faktor von 10^3. Liegt die Temperatur der H_2-Behandlung bei 500°C, dann durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen ein Minimum ($T_{Kalz.}$ = 600°C). Wählt man für die Aktivitätsvergleiche als Ausgangsbasis andererseits jeweils eine der drei Kalzinierungstemperaturen und beträgt diese 300 bzw. 600°C, so hat die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C eine Herabsetzung der Geschwindigkeit der CO-Hydrierung zur Folge. Lautet die Temperatur der thermischen Behandlung 900°C, dann steigt dagegen mit zunehmender Reduktionstemperatur die Aktivität des Fe/Mn-Kontaktes an. Die Anhebung der Reduktionstemperatur beeinflußt am wenigsten die Aktivität des bei 600°C kalzinierten Katalysators (Syntheseserien 3 und 4), d.h. die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden sich je nach Bezugstemperatur (250 bzw. 300°C) nur um den Faktor 5 bzw. 4. Diese relativ geringe Differenz spiegelt sich auch in den dazugehörigen Aktivierungsenergien wieder, denn letztere liegen größenmäßig näher beieinander, als es sonst der Fall ist (siehe Tabelle 15). Der gegenseitige Vergleich der Start-Temperaturen der Synthese führt in diesem Zusammenhang (Aktivitätsverhältnisse) zu dem gleichen Ergebnis wie zuvor der der Reaktionsgeschwindigkeiten. Bezieht man die Geschwindigkeiten statt auf die Masse auf die BET-Oberfläche der Proben, so sind die Aktivitätsunterschiede geringer, da die weniger aktiven Katalysatorproben kleinere Oberflächen aufweisen als die aktiveren.

Unabhängig von der Höhe der jeweiligen Reduktionstemperatur (300 bzw. 500°C) ist mit zunehmender Kalzinierungstemperatur (300 → 600°C) ein leichtes Ansteigen der Aktivität des Fe/V-Katalysators zu beobachten, und zwar erhöht sich die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit je nach Bezugstemperatur (250 bzw. 300°C) auf ca. das Doppelte bis Dreifache ihres Ausgangswertes. Andererseits führt unabhängig von der jeweiligen Kalzinierungstemperatur (300 bzw. 600°C) die An-

hebung der Temperatur der H_2-Behandlung von 300 auf 500°C zu einer deutlichen Verminderung der Aktivität dieses Kontaktes, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt je nach Bezugstemperatur (250 bzw. 300°C) auf den hundertsten bis vierzigsten Teil ihres ursprünglichen Wertes ab (siehe Tabelle 16). Die jeweilige Aktivität (gesamter untersuchter Temperaturbereich) des verschieden vorbehandelten Fe/V-Katalysators ist in Abbildung 14 (S. 145) graphisch dargestellt. Beim gegenseitigen Vergleich der entsprechenden Start-Temperaturen der Synthese treten nur die durch die Veränderung der Reduktionstemperatur hervorgerufenen Aktivitätsunterschiede deutlich zutage. Bezieht man auch hier, wie zuvor beim Fe/Mn-Kontakt, die Reaktionsgeschwindigkeiten statt auf die Masse auf die BET-Oberfläche der Katalysatorproben, so stellt man fest, daß abgesehen von einer Ausnahme (Syntheseserien 8/10) die vorstehend aufgezeigten Aktivitätsdifferenzen wesentlich größer werden, da die weniger aktiven Proben eine erheblich größere Oberfläche als die aktiveren besitzen.

Generell läßt sich über die Selektivität der verschieden vorbehandelten Proben der beiden Katalysatoren sagen, daß der Methananteil an der Menge der analysierten Kohlenwasserstoffe bei den bei 300°C reduzierten Proben stets größer ist als bei den bei 500°C mit Wasserstoff behandelten. Betrachtet man die Olefin/Paraffin-Verhältnisse, so kann man genau das Gegenteil feststellen. Diese beiden durch die Anhebung der Reduktionstemperatur bedingten Effekte sind besonders ausgeprägt beim Fe/V-Katalysator. Bei der späteren Beurteilung des vorstehend beschriebenen Sachverhaltes (siehe Abschnitt 5.3.2.) ist allerdings zu berücksichtigen, daß die betreffenden Synthesetemperaturen sich zum Teil um bis zu ca. 100°C unterscheiden (siehe Tabellen 15 und 17).

Die wichtigsten Details der Selektivität der beiden Katalysatoren sind die folgenden, so fällt am Produktspektrum der bei 900°C thermisch behandelten Proben des Fe/Mn-Kon-

taktes (Syntheseserien 5 und 6) besonders auf, daß die Olefin/Paraffin-Verhältnisse relativ klein sind. Bei der bei 900°C getemperten und bei 300°C reduzierten Probe (Syntheseserie 5) ist außerdem der Methananteil an der Menge der analysierten Kohlenwasserstoffe vergleichsweise am größten (siehe Tabelle 15).

Beim Fe/V-Katalysator hat die Höhe der Kalzinierungstemperatur dagegen keinen Einfluß auf die einzelnen Olefin/Paraffin-Verhältnisse (siehe Tabelle 17). Aus dem jeweiligen Produktspektrum der bei 300°C reduzierten Proben dieses Katalysators kann man schließlich ersehen, daß die Menge an Methan die der übrigen Kohlenwasserstoffe (Berechnungsbasis: C_1-Einheiten bzw. C-Atome) übertrifft.

Aktivität und Selektivität der Mischungen und Katalysatoren bei verschieden hohem Gesamtdruck

An dieser Stelle wird nicht auf den zeitlichen Verlauf der Aktivität innerhalb der einzelnen Syntheseserien eingegangen, da dies bereits in den beiden vorangegangenen Punkten geschehen ist (siehe auch Abschnitte 4.3.2. und 4.3.3.). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang nur noch, daß die Aktivität während der isothermen Phase der bei 10 bar durchgeführten Synthesen in der Regel am stabilsten war.

Da die Höhe des Gesamtdrucks sich auf die Aktivität (Geschwindigkeit der CO-Hydrierung) der beiden Fe/Mn-Mischungen und die der verschieden vorbehandelten Proben der beiden Katalysatoren in gleicher Weise auswirkte, kann man die betreffenden Ergebnisse (siehe Tabellen 14 - 16) zusammenfassen, d.h. für die nachfolgenden Aussagen spielt die Art der Substanz und ihre jeweilige Vorbehandlung keine Rolle. Die Aktivitätsvergleiche erfolgen hier nur auf der Basis der Reaktionsgeschwindigkeit, denn die Start-Temperatur der Synthese ist für diesen Zweck nicht geeignet, und zwar aufgrund unterschiedlich hoher Aktivierungsenergien

bei den einzelnen Versuchen, relativ geringer Aktivitätsdifferenzen und der Größe der Fehlergrenzen dieser Temperatur.

Aus den Arrhenius-Diagrammen der hier infrage kommenden Versuchsreihen (siehe Abbildungen 10 - 13 und 15 - 18) kann man, von wenigen durch zeitliche Aktivitätsänderungen bedingten Ausnahmen einmal abgesehen, entnehmen, daß mit steigendem Gesamtdruck (5 → 15 bar) die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Vergleicht man dagegen die auf einen H_2-Partialdruck von 1 bar normierten CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten (T = 250 und/oder 300°C) von Synthesen einer Serie miteinander, so kann man in den Fällen, wo die Aktivität der Probe zeitlich gesehen in etwa stabil war, feststellen, daß mit zunehmendem Gesamt- bzw. CO-Partialdruck diese normierten Geschwindigkeiten kleiner werden (siehe Tabellen 14 - 16). Der genaue funktionelle Zusammenhang zwischen dem CO-Partialdruck und der Geschwindigkeit der CO-Hydrierung war nur auf der Grundlage der Meßergebnisse der Synthesereihen 6 (Fe/Mn-Kontakt) bzw. 9 (Fe/V-Kontakt) zu ermitteln, da während dieser beiden Serien im Gegensatz zu den anderen die Aktivität der jeweiligen Probe nahezu konstant blieb und die scheinbare Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung nur unwesentlich schwankte (siehe Abschnitt 4.3.3.). Ausgehend von einem Potenzansatz und der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom H_2-Partialdruck (siehe Abschnitt 2.4.) wurde in beiden Fällen der Exponent des CO-Partialdrucks, m, zu -0,5 bestimmt. Die Übereinstimmung der Werte für diesen Exponenten bei den beiden Syntheseserien zeigt, daß dieser von der Eisenkonzentration und der Art der zweiten Hauptkomponenten der Katalysatoren offenbar unabhängig ist. Im Verlaufe der meisten Versuchsreihen schwankt zwar die Aktivierungsenergie der CO-Hydrierung von Synthese zu Synthese aber eine Veränderung derselben mit dem Gesamtdruck ist nicht zu erkennen.

Die durch die verschiedene Höhe des Gesamtdrucks hervorge-

rufenen Veränderungen der Selektivität der unterschiedlich vorbehandelten Katalysatorproben (siehe Tabellen 15 und 17) lassen sich wie folgt zusammenfassen. Nimmt der Druck des Synthesegases (5 → 15 bar) zu, so steigt der Methananteil an der Gesamtmenge der analysierten Kohlenwasserstoffe und sämtliche Olefin/Paraffin-Verhältnisse werden kleiner. Allerdings gibt es vor allem beim Fe/V-Katalysator bezüglich der vorstehenden Verallgemeinerungen einige Ausnahmen bzw. der Einfluß des Druckes ist nicht besonders ausgeprägt.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse

In diesem Abschnitt werden zunächst die thermischen Effekte diskutiert, die beim temperaturprogrammierten Aufheizen der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der ebenfalls aus ihnen bestehenden Katalysatoren in inerter bzw. reduktiver Atmosphäre auftraten. Die betreffenden Meßergebnisse werden dabei, soweit möglich, mit Literaturdaten (siehe Abschnitt 1.2.1.) verglichen. Die in der Mehrzahl der Fälle hierbei festzustellenden Differenzen beruhen wahrscheinlich auf der Benutzung unterschiedlicher Apparaturen bzw. anderer experimenteller Bedingungen und auf der Verwendung von Substanzen, die auf verschiedene Weise hergestellt worden waren. Letztere Ursache findet ihre Bestätigung durch die Resultate der Versuche mit zwei Sorten Mangandioxid (siehe Abschnitte 4.1.1. und 4.2.1.). Ebenso können auch die Art der Zellatmosphäre und die des Zelltyps in diesem Zusammenhang, wie entsprechende Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (siehe Abschnitte 4.1.1. und 4.1.2.), eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Schließlich ist noch anzumerken, daß die Onset-Temperaturen von thermischen Effekten graphisch aus den Thermogrammen der Veröffentlichungen entnommen wurden, wenn die Autoren keine entsprechenden Werte angegeben hatten. Diese Temperaturen stellen nämlich, wie bereits in Abschnitt 2.3. erläutert, die relativ beste

Vergleichsbasis dar. Wegen der vorstehend aufgeführten möglichen Erklärungen von Diskrepanzen zwischen den Resultaten dieser Arbeit und denen der Literatur bzw. von Abweichungen der letztgenannten voneinander selbst kann die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Literaturergebnisse nur dann eindeutig beurteilt werden, wenn aus den Publikationen zumindest die wichtigsten Versuchsbedingungen zu ersehen sind, was aber oft nicht der Fall ist. Die möglichen methodischen Fehler der mittels Differentialthermoanalyse erhaltenen Meßwerte wurden in allgemeiner Form bereits in Abschnitt 2. und die apparativ bzw. experimentell bedingten Ungenauigkeiten in Abschnitt 3.3.1. ausführlich beschrieben. Die entscheidenden Ursachen für die Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus verschiedenen Quellen werden im nachfolgenden Text an jeweils passender Stelle dargestellt. Die Auswirkungen von experimentellen Besonderheiten auf die eigenen Versuchsresultate werden hier allerdings nicht näher besprochen, da dies bereits in Abschnitt 4. geschehen ist. Abschließend bleibt noch zu betonen, daß es in dieser Arbeit in erster Linie um Vergleiche zwischen nach gleicher Methode ermittelten Meßwerten geht und nicht so sehr um deren absolute Größe.

Im nächsten Punkt dieses Abschnittes wird die Beeinflussung der Aktivität und Selektivität (CO-Hydrierung) der ausgewählten Substanzen durch die verschiedenen Parameter (Vorbehandlungs- und Synthesebedingungen) ausführlich besprochen und, soweit möglich, unter Heranziehung von Literatur gedeutet. Daran anschließend werden auf der Basis der erzielten Ergebnisse Schlußfolgerungen für die Vorbehandlung von oxidischen Katalysatorvorläufern hinsichtlich ihres Syntheseverhaltens gezogen. Den Schlußpunkt bildet die Darstellung der Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes der Thermoanalyse bei Aktivitätsuntersuchungen an katalytisch wirkenden Substanzen, und zwar anhand der Resultate dieser Arbeit.

5.1. Thermisches Verhalten der verschiedenen Feststoffe in reiner Form und als Bestandteile der Mischungen bzw. Katalysatoren beim Aufheizen in inerter Atmosphäre

Die Besprechung der einzelnen Feststoffe geschieht in der Reihenfolge ihrer qualitativen bzw. quantitativen Bedeutung. Dabei werden jeweils zunächst die thermischen Effekte beim temperaturprogrammierten Aufheizen der Reinsubstanzen diskutiert. Als nächstes wird auf die mehr oder weniger starken Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Mischungen eingegangen und dabei auch auf den Einfluß der Höhe des bei der Herstellung angewandten Preßdrucks. Abschließend wird dann noch die gegenseitige Beeinflussung der jeweiligen Bestandteile der beiden Entwicklungskatalysatoren bezüglich ihrer thermischen Reaktionen erörtert, wobei die herstellungsbedingten Unterschiede im Verhalten des Fe/Mn-Katalysators bzw. der Fe/Mn-Mischungen besonders hervorgehoben werden.

5.1.1. Eisenoxid

Beim Aufheizen von reinem Eisenoxid (Fe_2O_3) in inerter Atmosphäre bis 1100°C war nur die Umwandlung von γ-Fe_2O_3 in α-Fe_2O_3 zu beobachten. Die Onset-Temperaturen für diesen Effekt liegen im Schnitt um ca. 40°C über den entsprechenden Literaturwerten (405 bzw. 400°C [23,27]). Diese deutlichen Abweichungen beruhen nicht so sehr auf den unterschiedlichen Zellatmosphären (Luft/Inertas), sondern auf der verschiedenen Art der Meßapparaturen und vor allem auf der Größe (4 bzw. 11°C/min) der jeweiligen Heizgeschwindigkeit (vgl. Tabellen 1a und 9a, S. 17 und 83). Untermauert wird diese Aussage durch die eigenen Meßergebnisse (siehe Tabelle 9a), so bewirkte nämlich eine Verdoppelung der Aufheizgeschwindigkeit von 11 auf 22°C/min eine Temperaturerhöhung von ca. 17°C und hatte die Verwendung der DTA- statt

der DSC-Zelle eine Temperatursenkung von ca. 15°C zur Folge. Allerdings wurden im letzteren Fall Inertgase (He/Ar) mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit benutzt.

In den Thermogrammen der von der Endtemperatur (T > 300°C) her infrage kommenden Versuche mit den Mischungen und Katalysatoren ist diese physikalische Umwandlung nicht festzustellen. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die in ihnen enthaltene Menge an Eisenoxid zur Sichtbarwerdung des kleinen exothermen Effektes nicht ausreichte.

5.1.2. Manganoxid

MnO_2 spaltete sowohl in Inertgas als auch in Luft beim Erhitzen bis 1100°C Sauerstoff ab, und zwar entstand dabei über das Zwischenprodukt Mn_2O_3 das Mn_3O_4. Die Onset-Temperaturen der beiden Zersetzungsreaktionen wiesen eine Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Zellatmosphäre auf, d.h. diese Temperaturen stiegen mit zunehmender O_2-Konzentration. Wie thermodynamische Berechnungen zeigen (siehe Abschnitt 4.1.1.), ist der O_2-Gleichgewichtsdruck für das Manganoxid bei den gemessenen Onset-Temperaturen wesentlich größer als der O_2-Partialdruck in den benutzten Versuchsgasen. Dies deutet darauf hin, daß die thermische Zersetzung dieses Oxides kinetisch gehemmt ist.

Da keine Literaturergebnisse von Versuchen mit MnO_2 in inerter Atmosphäre vorliegen, können nur die Resultate der Untersuchungen an Luft miteinander verglichen werden (siehe Tabellen 1a und 9b, S. 17 und 85). Es zeigt sich dabei, daß die Literaturwerte der Onset-Temperatur der zweiten Stufe (915 - 953°C) wesentlich näher beieinander liegen als die der ersten (500 - 663°C) [19, 20, 27]. Die eigenen Werte (623 bzw. 935°C) liegen innerhalb dieser Bereiche. Die Streuung der Daten beruht, wie es diesbezügliche eigene Meßergebnisse andeuten (siehe Abschnitt 4.1.1.), wohl haupt-

sächlich auf der unterschiedlichen Herstellungsweise des Manganoxids (siehe Abschnitt 1.2.1.), d.h. auf der dadurch bedingten verschiedenen Struktur und Reinheit der untersuchten Proben. Außerdem stammt der jeweils höchste Temperaturwert der Literatur von einer Messung mit einer Thermowaage [20], wo die Thermoelemente keinen Kontakt mit der Probe haben. Bei der Bewertung der Onset-Temperaturen der zweiten Stufe ist zu berücksichtigen, daß es sich hierbei um die eines kleineren Effektes bzw. Peaks handelt und die Fehlergrenze in diesem Fall etwas mehr als ± 5°C beträgt. Somit ist unter den gegebenen Umständen eine gewisse Übereinstimmung der Temperaturwerte festzustellen. Da bis auf eine Ausnahme die rein thermischen Versuche dieser Arbeit mit MnO_2 in inerter Atmosphäre durchgeführt wurden, wird auf eine detailliertere Diskussion der obigen Literaturdaten und vor allem auf die Einbeziehung der Messungen in reinem Sauerstoff [21, 22] in dieselbe verzichtet.

Beim Erhitzen der Mischungen wirkte sich die Anwesenheit der anderen Feststoffe auf die O_2-Abspaltung vom MnO_2 wie folgt aus: Bei der Mischung I (70 % MnO_2/16 % Fe_2O_3/5 % ZnO/1 % CuO/2 % K_2CO_3/2,3 % SiO_2) ergab sich für die Onset-Temperatur der ersten Stufe eine 20°C große Abweichung vom Wert der Reinsubstanz nach unten (siehe Tabelle 10a, S. 98) und bei der Mischung III (38 % MnO_2/53,5 % Fe_2O_3/ 5 % ZnO/1,2 % SiO_2) eine ca. 15°C große Abweichung nach oben (siehe Tabelle 10b, S. 103). Was nun die jeweilige Onset-Temperatur der zweiten Stufe anbetrifft, so liegt die im Vergleich zur Reinsubstanz leichte Erhöhung dieser Temperatur (maximal um 11°C) bei beiden Mischungen in der Regel innerhalb der dazugehörigen Fehlergrenze. Das verschieden starke Pressen der Mischungsproben vor den Messungen spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle, d.h. der Vermischungsgrad der Komponenten konnte dadurch nicht entscheidend verbessert werden. Zusammenfassend kann man sagen, nur die Onset-Temperatur der ersten Stufe der O_2-Abspaltung (MnO_2) ist bei den Mischungen signifikant anders als bei der Reinsubstanz, und zwar bewirkte die Zugabe

von Fe_2O_3 (Mischung III) eine Erhöhung bzw. die zusätzliche Beigabe von CuO und K_2CO_3 bei gleichzeitig niedrigerem Eisenoxidgehalt (Mischung I) eine Herabsetzung dieser Onset-Temperatur. Diese Resultate zeigen, daß das MnO_2 in den Mischungen nicht isoliert vorlag und folglich seine Aktivität (Konzentration) ungleich bzw. kleiner eins war. Für weitergehende theoretische Überlegungen bieten die Meßergebnisse und die nachfolgend dargestellte Literatur jedoch keine ausreichende Grundlage.

Auch Soei [27] untersuchte das thermische Verhalten eines aus Eisen- und Manganoxid bestehenden Gemisches, dessen Fe/Mn-Verhältnis ungefähr dem der Mischung I entspricht (siehe Abschnitt 1.2.1.). Dabei fand er heraus, daß die Onset-Temperatur der Umwandlung des Mn_2O_3 zum Mn_3O_4 972°C statt, wie bei der Reinsubstanz, 927°C betrug. Dieser Effekt ist im Gegensatz zu dem entsprechenden bei der Mischung I (Änderung der Onset-Temperatur der 2. Stufe) von signifikanter Größe. Zu erklären ist dieser Unterschied mit der ungleichen Ausgangsbasis (Mn_2O_3 statt MnO_2) und/oder der verschiedenartigen Herstellungsweise der Mischungen. Soei gewann seine nämlich nicht durch mechanisches Vermengen, wie in dieser Arbeit geschehen, sondern durch die gemeinsame Ausfällung der beiden Komponenten. Der hemmende Einfluß des Eisenoxids auf die thermische Zersetzung des Manganoxids wurde auch von Muan und Somiya [76] festgestellt. Außerdem beobachteten diese Autoren bei Temperaturen oberhalb von ca. 950°C die Bildung einer Spinellphase, d.h. einer aus Fe_3O_4 und Mn_3O_4 bestehenden festen Lösung. Die genannte Temperaturgrenze war allerdings abhängig von der Zusammensetzung des Oxidgemisches. Begründet wurden diese Ergebnisse von den beiden Verfassern jedoch nicht. Aus der Veröffentlichung von Kedesdy und Tauber [77] geht hervor, daß in Mn_2O_3/Fe_2O_3-Gemischen ab ca. 600°C Mischkristallbildung auftritt und schon ab ca. 900°C Fe/Mn-Spinelle entstehen. Eine Aussage über die Geschwindigkeit solcher Reaktionen machten diese Autoren allerdings nicht.

Obwohl bei der eingestellten Meßempfindlichkeit zumindest die Reaktionswärme der Bildung von $MnFe_2O_4$ (ca. -30 kJ/mol) [78] für die Ausbildung eines deutlichen Peaks groß genug war, gibt es in den Thermogrammen der Mischungen I und II für die obengenannten Vorgänge keinerlei Hinweise. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß unter den gegebenen Umständen (Vermischungsgrad der Komponenten in den Proben, Versuchstemperatur und Größe der Heizgeschwindigkeit) die betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu gering waren, um einen meßbaren thermischen Effekt hervorzurufen.

Bezüglich der Zersetzung des MnO_2 im Fe/Mn-Katalysator liegen keine thermoanalytischen Meßergebnisse vor, da alle rein thermischen Behandlungen dieses Kontaktes bei Temperaturen über 300°C ausschließlich in einem Quarzreaktor durchgeführt wurden.

5.1.3. Vanadiumoxid

Beim temperaturprogrammierten Aufheizen von reinem Vanadiumoxid (V_2O_5) in inerter Atmosphäre bis 527°C wurde im dazugehörigen Thermogramm ein relativ kleiner endothermer Peak beobachtet, dessen Onset-Temperatur 276°C beträgt. Dieser Effekt ist in erster Linie auf die Zersetzung der äußeren Schichten des V_2O_5 zurückzuführen (oberflächliche Dunkelfärbung der Probe). In diesem Zusammenhang wird die Bildung eines nicht stöchiometrischen Vanadiumoxids (V_2O_{5-x}/ $0 < x < 1$) angenommen, da thermodynamische Berechnungen zeigen (siehe Abschnitt 4.1.1.), daß erst ab etwa 600°C die endotherm verlaufende Bildung von V_2O_4 möglich ist. Die Existenz von anderen Vanadiumoxiden als V_2O_5, V_2O_4, V_2O_3 und VO, wird auch in der Literatur für denkbar gehalten bzw. beschrieben [78, 79] und unter anderem durch das gleichzeitige Vorhandensein von Mikrodomänen stöchiometrisch benachbarter Phasen erklärt [78]. Daß die O_2-Abspaltung zunächst nur auf die Oberfläche des Vanadiumoxids

beschränkt ist, zeigen indirekt auch die Ergebnisse von Hucknall und Cullis [31]. Diese Autoren konnten nämlich beim Aufheizen von V_2O_5 in inerter Atmosphäre unterhalb von 650°C mit einer Thermowaage keinen meßbaren Gewichtsverlust feststellen. Bei den eigenen Versuchen ergab die Überprüfung des Probengewichtes zwar eine geringe Abnahme, aber erst nach 6 bzw. 12 Stunden isothermer Fahrweise bei 495 bzw. 300°C (siehe Abschnitt 4.1.1.). Für eine weitergehende Aufklärung des vorstehend dargelegten Sachverhaltes sind allerdings noch Untersuchungen nach anderen geeigneten Methoden erforderlich, z.B. solche röntgenographischer Art.

Als einer der beiden Hauptbestandteile des Fe/V-Katalysators zeigt das V_2O_5 ein verändertes Verhalten. Die Onset-Temperatur des kleinen endothermen Peaks ist deutlich nach oben verschoben und lautet nun 430 bzw. 469°C. In Übereinstimmung damit war nach einer zwölfstündigen thermischen Behandlung in inertem Gas bei 300°C keine Gewichtsabnahme bei den Katalysatorproben festzustellen. Betrug die Kalzinierungstemperatur dagegen 600°C, so war nach einer gleich langen Versuchszeit das V_2O_5 zu rund 50 % in V_2O_4 umgewandelt worden, dessen Bildung bei dieser Temperatur, wie bereits erwähnt, thermodynamisch möglich ist. Die Erhöhung der Onset-Temperatur der Zersetzung des V_2O_5 zum in diesem Fall als Zwischenprodukt auftretenden nicht stöchiometrischen Vanadiumoxid (V_2O_{5-x}) ist zum einen auf die zweistündige Vorkalzinierung (siehe Abschnitt 3.2.) und zum anderen auf die Anwesenheit der übrigen Katalysatorkomponenten zurückzuführen. Zur Erläuterung der beiden Gründe für diesen Temperaturanstieg ist folgendes zu sagen: Die vom Hersteller durchgeführte thermische Vorbehandlung des Katalysatorvorläufers bei 600°C an Luft bewirkte wahrscheinlich einerseits die Aufoxidation von Vanadium, das eine Oxidationsstufe kleiner als + 5 aufwies, und andererseits unter der Voraussetzung guter gegenseitiger Vermischung der Katalysatorkomponenten die Bildung von Eisenvanadat oder anderen Fe/V/O-Verbindungen [80]. Unter den

obigen experimentellen Bedingungen kann auch die Sinterung des Kontaktes nicht ausgeschlossen werden, die die O_2-Abspaltung vom V_2O_5 erschwert. Über das thermische Verhalten von Mischungen aus V_2O_5 und je einem anderen Oxid (TiO_2, MoO_3, ZrO_2 und ZnO) berichten Hucknall und Cullis [31] in ihrer Arbeit. Alle letzteren Oxide außer dem des Zinks erleichterten beim Erhitzen der Mischungen in inerter Atmosphäre die O_2-Abgabe des Vanadinoxids. Die beiden Autoren führen diesen durch das Mischungsverhältnis der Oxide noch beeinflußbaren Effekt auf strukturelle Wechselwirkungen an der Grenzfläche der Substanzen zurück. Sie konnten außerdem feststellen, daß mit steigender Verfügbarkeit des Sauerstoffs des V_2O_5 die Aktivität desselben hinsichtlich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zunahm. Nach den Ergebnissen der eigenen Arbeit zu urteilen scheint das Oxid des Eisens auf das des Vanadiums eine entgegengesetzte Wirkung auszuüben (vgl. Abschnitt 5.2.3.).

5.1.4. Zinkoxid, Kupferoxid und Kaliumkarbonat

In Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturdaten [19] war das ZnO beim Aufheizen in nicht reduzierenden Atmosphären bis ca. 1000°C stabil. Auch als Nebenbestandteil der Mischungen und Katalysatoren verursachte das Oxid des Zinks keinen thermischen Effekt. Ähnliches gilt für das Kupferoxid.

Reines Kaliumkarbonat wurde nur bis 660°C aufgeheizt, um seine Zersetzung zu vermeiden. Die Onset-Temperaturen der beiden dabei auftretenden thermischen Effekte (Abspaltung von H_2O und Änderung der Kristallstruktur) stimmen aufgrund von experimentellen Unterschieden, vor allem verschieden großen Probeneinwaagen und Heizgeschwindigkeiten, mit den entsprechenden Literaturwerten [34, 35] nur grob überein (siehe Tabellen 1a und 9c, S. 18 und 89).

K_2CO_3 (energetischer Promoter) war bloß in der Fe/Mn-Mischung I und den beiden Katalysatoren enthalten und zeigte beim Erhitzen derselben das nachfolgend beschriebene, bzw. diskutierte Verhalten. Der kleine Peak, der durch die endotherme Abspaltung des Kristallwassers hervorgerufen wurde, ist allein in den Thermogrammen der Versuche (DSC) mit der ungepreßten Mischung I zu beobachten. Beim Fe/Mn-Katalysator wurde dieser Effekt vermutlich von dem größeren Peak überlagert, der die Abtrennung des Wassers anzeigte, das durch die Trocknung während des Herstellungsprozesses nicht entfernt worden war (siehe Abschnitt 3.2.).

Der kleine durch die endotherme, reversible Strukturumwandlung bedingte Peak erscheint in den Thermogrammen der Mischung I und denen der beiden Katalysatoren wohl deshalb nicht, weil ihr Gehalt an K_2CO_3 nur 1,7 - 2,0 Massen % beträgt.

Im Gegensatz zum reinen Kaliumkarbonat wurden Proben der Mischung I in inertem Gas bis auf ca. 1100°C erhitzt, d.h. die Zersetzungs- bzw. Schmelztemperatur des Karbonates (847 bzw. 891°C) wurde deutlich überschritten. Trotzdem ist in den Thermogrammen der Mischung I kein Peak für einen derartigen Vorgang sichtbar; ab ca. 900°C bis zur Versuchsendtemperatur ist in ihnen nämlich nur ein stetiges Abfallen der Basislinie festzustellen. Ein vollständiger endothermer Peak, dessen von der Höhe des Preßdrucks unbeeinflußte Onset-Temperatur bei ca. 900 ± 10°C liegt, ist erst in der Meßwertaufzeichnung vom anschließenden TPA-Versuch in Wasserstoff zu beobachten (siehe Abschnitt 5.2.4.). Dieser Sachverhalt läßt den Schluß zu, daß das K_2CO_3 gar nicht oder nur teilweise während des Aufheizens in inertem Gas zersetzt worden war. Als Produkte der Zerfallsreaktion, die schon vor dem Schmelzen des Karbonates langsam einsetzt [34], kommen CO_2, O_2 und Kalium infrage, denn K_2O ist bloß bis 350°C stabil [32]. Da der Siedepunkt des Kaliums 774°C beträgt, sind bei 1100°C alle obengenannten Substanzen in ungebundenem Zustand gasförmig. Daß Ka-

lium nach dem Zerfall seines Karbonates in den Gasraum übergeht, beweist die von ihm katalysierte Rekristallisation des Quarzrohres, die auftrat, als darin bei 900°C der Fe/Mn-Kontakt 12 h lang kalziniert wurde. Von einer derartigen Erscheinung wird auch in einer anderen Arbeit [15] berichtet. Außer mit dem Quarzrohr kann das Alkalimetall auch mit dem im Fe/Mn-Katalysator enthaltenen SiO_2 (siehe Tabelle 6, S. 66) zu weniger basischem Kaliumsilikat [5] reagieren; dies konnte aufgrund fehlender apparativer Voraussetzungen jedoch nicht nachgeprüft werden. Berücksichtigt man in diesem Zusammenhang zusätzlich noch die im Abschnitt 5.3.2. diskutierte Aktivität und Selektivität der bei 900°C 12 h lang getemperten Proben des Fe/Mn-Kontaktes, so ist zu vermuten, daß unter derartigen Vorbehandlungsbedingungen (hohe Kalzinierungstemperatur) das Kaliumkarbonat mehr oder weniger vollständig zersetzt wird.

5.2. Thermisches Verhalten der verschiedenen Feststoffe in reiner Form und als Bestandteile der Mischungen bzw. Katalysatoren beim Aufheizen in reduzierender Atmosphäre

In diesem Abschnitt, der vom Grundprinzip her genauso gegliedert ist wie der vorige (5.1.), wird der Verlauf der Reduktion bei den verschiedenen Substanzen besprochen, und zwar besonders unter dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der jeweiligen Onset-Temperatur und des Reduktionsgrades durch die Endtemperatur und Dauer der in den meisten Fällen vorangegangenen Kalzinierung. Bei der Beurteilung der Reaktionen der Mischungen und Katalysatoren in reduzierender Atmosphäre wird außer den artbedingten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten auch das Vorhandensein von aus ihnen bestehenden Mischkristallen bzw. Spinellen in Betracht gezogen, denn die Bildung von solchen Verbindungen während der Temperung bei höheren Temperaturen

($T > 600^{\circ}C$) ist aufgrund von entsprechenden Literaturangaben (siehe Abschnitt 5.1.2.) als wahrscheinlich anzusehen.

Schließlich wird hier noch auf die beim Eisen- und Manganoxid zusätzlich untersuchte unterschiedliche Reduktionskraft von H_2 und CO eingegangen. Das Aufheizen von Eisenoxid in Kohlenmonoxid führte allerdings nicht nur zur Bildung von Eisenmetall, sondern auch zu der von Eisencarbid und zum Ablaufen der Boudouard-Reaktion. Die beiden letzteren Vorgänge fanden ebenfalls bei der CO-Behandlung der mit H_2 reduzierten Fe/Mn-Mischungen statt (siehe Abschnitt 4.1.2.) und werden nachfolgend an passender Stelle diskutiert. Die Bildung von Eisencarbid wurde in diesem Zusammenhang nicht experimentell überprüft, da sie in mehreren, weiter unten erwähnten Publikationen beschrieben bzw. nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 1.2.1.).

Eine eindeutige Aussage über die Existenz von Zwischenprodukten und gegebenenfalls deren Art bei der Reduktion der verschiedenen Oxide ist vor allem im Fall von Fe_2O_3 und MnO_2 nicht möglich, da im Rahmen dieser Arbeit keine röntgenographischen oder ähnliche Untersuchungen durchgeführt wurden und das zu diesem Thema publizierte Datenmaterial in einigen Punkten sich selbst widerspricht. Die diesbezüglichen nachfolgenden Angaben haben daher in strittigen Fällen nur spekulativen Charakter. Das Vorstehende gilt jedoch nicht für die Endprodukte der Reduktion der reinen Feststoffe, denn da gibt es keine signifikanten Differenzen zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den entsprechenden Literaturwerten bzw. zwischen den letzteren selbst, was die unter den hier gegebenen Bedingungen erreichbaren niedrigsten Oxidationsstufen der verschiedenen Metalle anbetrifft, die die Berechnungsgrundlage für den Reduktionsgrad darstellen.

5.2.1. Eisenoxid

Die vollständige Reduktion von reinem Eisenoxid (Fe_2O_3) zu metallischem Eisen mittels strömendem Wasserstoff konnte unter verschiedenen Bedingungen erreicht werden. So genügte zu diesem Zweck zum einen das einmalige Aufheizen bis auf 640°C (siehe Tabelle 9a, S. 83) und zum anderen ein zwölfstündiges Verweilen bei 500°C (siehe Tabelle 11, S. 108). Aber auch schon bei 335°C, d.h. unterhalb von der Onset-Temperatur des eigentlichen Reduktionspeaks (ca. 400°C), bildete sich Eisen. Allerdings wurde bei dieser niedrigen Temperatur ein Reduktionsgrad von rund 100 % erst nach ca. 48 h erzielt. Berechnet man die für eine vollständige Reduktion bei 335°C notwendige Zeit mit Hilfe der diesbezüglichen Angaben von Lohrengel [69], der thermogravimetrische Untersuchungen an dem gleichen Eisenoxid durchführte, so ergibt sich eine Zeitspanne von ca. 85 h. Die relativ große Differenz zwischen den beiden Werten deutet an, daß die kinetischen Daten von Lohrengel keine gute Berechnungsgrundlage darstellen, zumal sie eine deutliche Abhängigkeit vom jeweiligen Reduktionsgrad einer Probe aufweisen. In diesem Zusammenhang ist noch zu bedenken, daß der oben genannte Autor die betreffende Messung in quasi statistischer Atmosphäre ausgeführt hat, denn der Wasserstoff wurde während des Versuches von ihm nur einmal erneuert. Die dadurch bedingte Anreicherung des Reaktionsproduktes (H_2O) im Gasraum hat sich wahrscheinlich auf den Verlauf der Reduktion, die bei 240°C einsetzte, hemmend ausgewirkt.

Wie die entsprechenden Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (siehe Abschnitt 4.1.1.), hängt die Höhe der Onset-Temperatur des Peaks, der durch die Reduktion des Eisenoxids hervorgerufen wird, von der Aufheizgeschwindigkeit und vor allem von den Bedingungen der vorangegangenen thermischen Behandlung ab. Im Detail bedeutet dies, daß zum einen eine Verdopplung der Heizgeschwindigkeit von 10 auf 20°C/min. bei sonst ähnlichen experimentellen Bedingungen zu einer

Erhöhung der obengenannten Onset-Temperatur von 374 auf 406°C führte und zum anderen eine Anhebung der Kalzinierungstemperatur von 275 auf 1100°C ebenfalls eine Steigerung dieser Temperatur bewirkte, und zwar von 397 auf 425°C trotz kleinerer Heizgeschwindigkeit im letzteren Fall (siehe Tabelle 9a, S. 83). Das Auftreten des ersten Effektes deutet an, daß die Anpassung der Reduktionsgeschwindigkeit an die jeweilige Probentemperatur mit der Aufheizgeschwindigkeit nicht Schritt halten konnte. Der zweite Effekt beruht wahrscheinlich auf der Sinterung der Probe, d.h. auf der damit verbundenen Vergrößerung der Kristallite bzw. der Verkleinerung der Gesamtoberfläche (Angriffsfläche für den Wasserstoff). Bestätigt wird diese Hypothese durch die Beobachtung, daß die Größe des letzteren Effektes wie die Geschwindigkeit der Sinterung mit steigender Kalzinierungstemperatur zunahm. Die niedrigste Onset-Temperatur für die Reduktion von Eisenoxid (352°C) wurde beim Aufheizen einer Probe bestimmt, die zuvor 12h lang bei 300°C getempert worden war. Dieser Temperaturwert läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß die thermische Behandlung bei 300°C zu einer intensiven Trocknung des Eisenoxids geführt hatte und dadurch seine Reduktion erleichtert wurde.

Der Vergleich der Resultate dieser Arbeit mit den entsprechenden Daten von Unmuth et al. [24] bzw. denen von Keely [25] (siehe Abschnitt 1.2.1.) gestaltet sich schwierig, da diese Autoren übereinstimmend keine einstufige, wie der Verfasser dieser Arbeit, sondern eine zweistufige Reduktion des Fe_2O_3 in Wasserstoff feststellten und sich daher bei ihnen zwei Onset-Temperaturen ergaben, d.h. eine für die Bildung des Zwischenproduktes Fe_3O_4 und eine für die Entstehung von metallischem Eisen (siehe Tabelle 1b, S. 19). Eine ausführliche Diskussion des genauen Verlaufs der Reduktion von Fe_2O_3 erfolgt weiter unten. Betrachtet man nun zunächst die Ergebnisse von Unmuth et al. [24], so zeigt sich, daß bei ihnen beide Onset-Temperaturen (295 bzw. 320°C) deutlich kleiner sind als jede der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten entsprechenden Temperaturen. Diese Temperaturdifferenzen

beruhen wohl hauptsächlich auf der unterschiedlichen Art der untersuchten Substanzen. Unmuth et al. benutzten für ihre Versuche nämlich nicht reines Fe_2O_3 sondern einen Eisenträgerkatalysator (5 % Fe/SiO_2). Dem katalytischen Einfluß des Trägermaterials (SiO_2) auf die Kinetik der Reduktion ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß zum einen Fe_3O_4 vollständig gebildet wurde (Nachweis mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie) und zum anderen dieses Zwischenprodukt im Vergleich zu reinem Fe_2O_3 schneller, d.h. bei niedrigerer Temperatur, in metallisches Eisen überführt wurde. Als weitere Gründe für die obigen Temperaturunterschiede kommen noch die kleinere Aufheizgeschwindigkeit von 8 statt 10°C/min, die verschiedenartige thermische Vorbehandlung (siehe Tabellen 1b und 9a bzw. 11) und möglicherweise eine ungleiche Größe der Teilchen (Kristallite) infrage. Vergleicht man nun die eigenen Ergebnisse mit den Daten von Keely [25], so ergibt sich ein anderes Bild. Die aus einem DTA-Thermogramm graphisch entnommenen Onset-Temperaturen (212 bzw. 560°C) umrahmen die entsprechenden Werte dieser Arbeit. Einen nicht ganz ausreichenden Grund für die von Keely röntgenographisch nachgewiesene vollständige Bildung von Fe_3O_4, die, wie weiter unten erläutert wird, relativ zu der von Fe langsam verläuft, stellt die Benutzung einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 - 6 statt von 10°C/min dar. Die Hauptursache für die relativ hohe Onset-Temperatur der Entstehung von metallischem Eisen ist vermutlich die unterschiedliche Herstellungsweise bzw. thermische Vorbehandlung des Eisenoxids, denn Keely gewann es nicht durch Zersetzen von Ammoniumeisenoxalat (siehe Tabelle 5, S. 66), sondern von Eisennitrat bei 650°C an Luft (Behandlungsdauer = 16h). Unter den eben genannten Bedingungen kann außerdem das Sintern des Eisenoxids und dadurch bedingt eine Erschwerung seiner Reduktion als wahrscheinlich angesehen werden. Apparative Einflüsse sind in diesem Zusammenhang zwar nicht ganz auszuschließen, doch ihre Erörterung, soweit sie überhaupt aufgrund der vorliegenden Informationen möglich ist, würde zu weit führen. Eine recht gu-

te, im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca. ± 5°C liegende Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit zeigen die Daten von Keely für die Modifikationsänderungen des Eisens bei höheren Temperaturen. So lauten seine Onset-Temperaturen für die α/β- bzw. β/γ-Umwandlung 775 bzw. 915°C und eigenen Werte betragen 763 bzw. 920°C. Da diese physikalischen Vorgänge bei relativ hohen Temperaturen ablaufen und zudem noch reversibel sind, haben sie für die Zielsetzung dieser Arbeit keine Bedeutung.

Verwendete man als reduzierendes Gas statt Wasserstoff Kohlenmonoxid, so verlief die Reduktion des Eisenoxids nicht endo-, sondern exotherm und die Onset-Temperatur des Reduktionspeaks sank deutlich von 374 auf 321°C. Die thermische Behandlung der beiden betreffenden Proben vor der Reduktion war in diesem Fall nahezu identisch (siehe Tabelle 9a, S. 83). Die Einwirkung von CO auf das Fe_2O_3 führte nicht nur zur Bildung von Eisenmetall, sondern auch zu der von Eisencarbid (siehe Abschnitt 1.2.1.) und zur sichtbaren Abscheidung von elementarem Kohlenstoff auf der Probe. Die Onset-Temperatur des exothermen Peaks, der durch die beiden zuletzt genannten Vorgänge hervorgerufen worden war, stieg von 432°C auf 476°C, als eine Eisenprobe in CO aufgeheizt wurde, die zuvor zusätzlich mit H_2 reduziert worden war. Diese Differenz zeigt, daß "frisch" reduziertes Eisen bzw. gerade gebildetes Eisencarbid bezüglich der Zersetzung von CO reaktiver ist als Eisen, das schon ein wenig zusammengebacken ist. Beim Aufheizen einer Eisenprobe in CO, an der vorher Synthesen abgelaufen waren, wurde die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion zu 396°C bestimmt. Diese im Vergleich zu den anderen Werten (432 bzw. 476°C) deutlich niedrigere Temperatur hat wohl zwei Ursachen, und zwar war erstens bei dem betreffenden Versuch die Aufheizgeschwindigkeit kleiner (5 statt 10°C/min) und zweitens die Carbidbildung aufgrund der vorangegangenen Synthesen vermutlich weiter fortgeschritten. Ähnliches wurde auch bei der Wiederholung der CO-Behandlung einer Fe/Mn-Mischung festge-

stellt (siehe Abschnitt 4.1.2.), d.h. die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion betrug beim zweiten Versuch (gleiche Probe) statt 591 nur noch 496°C.

Das Auftreten von Eisencarbid in CO-haltiger Atmosphäre wurde zwar im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell überprüft, doch ist in der Literatur [28 - 30, 81] derartiges eindeutig nachgewiesen worden. Die Formel eines solchen Carbids geben Reymond et al. [81] mit Fe_2C an. Wie schon bei der Reduktion ihres Eisenträgerkatalysators (5 % Fe/SiO_2) beobachteten Unmuth et al. [30] auch bei der anschließenden temperaturprogrammierten Carbidierung (TPC) desselben Kontaktes in CO mehrere Peaks, von denen sie den ersten der Bildung von Eisencarbid und die beiden anderen der Entstehung von elementarem Kohlenstoff zuordneten. Die Onset-Temperaturen der beiden ersten Peaks (310 bzw. 358°C) liegen klar unter der jeweiligen des entsprechenden einen Effektes (432 bzw. 476°C), der bei dieser Arbeit festgestellt wurde. Diese Temperaturdifferenzen und die verschieden große Peakanzahl sind wohl auch in diesem Fall im wesentlichen auf den Einfluß des Trägers zurückzuführen. Allerdings werden von anderen Autoren [27-29] zumeist ebenfalls niedrigere Onset-Temperaturen für die beiden obengenannten Vorgänge angegeben (siehe Tabelle 1c, S. 20). Dies wird im allgemeinen wahrscheinlich daran liegen, daß unterschiedlich hergestellte Substanzen und andere experimentelle Bedingungen benutzt wurden.

Als mögliche stöchiometrische Zwischenprodukte bei der Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe (mittels H_2) kommen Fe_3O_4 und FeO infrage. Das Auftreten von FeO wird jedoch in diesem Zusammenhang in keiner Veröffentlichung beschrieben und ist bei Einsatz von reinem Fe_2O_3 auch sehr unwahrscheinlich, da Eisen(II)oxid erst oberhalb von 570°C thermodynamisch stabil [82, 83] und die Bildung von Eisen bei dieser Temperatur schon fast abgeschlossen ist. Was nun das Fe_3O_4 anbetrifft, so wurde seine Entstehung, wie bereits zuvor erwähnt, in der Literatur [24, 25] eindeutig nachgewiesen. Ein dement-

sprechender Effekt ist aber in keinem der Thermogramme dieser Arbeit festzustellen, und zwar auch nicht in den DTA-Diagrammen, die einen Doppelpeak enthalten (siehe Abschnitte 4.1.1. und 4.1.2.), denn letztere stellen zum einen die einstufige Reduktion von Fe_2O_3 dar und vermutlich zum anderen das durch das Schrumpfen hervorgerufene Ablösen der Probe von der Behälterwand (Veränderung der Kontaktfläche zwischen Probe und Behälter). Geht man trotzdem davon aus, daß Fe_3O_4 in jedem Fall entstanden ist, was von vornherein auch nicht ausgeschlossen werden kann, so muß allerdings die Bildungsgeschwindigkeit von Fe_3O_4 gegenüber der von Eisen gering gewesen sein, damit die Konzentration dieses Zwischenproduktes klein blieb und diese Reaktion in den Thermogrammen nicht sichtbar wurde. Aufschluß über den wahren Sachverhalt würde nur die röntgenographische Untersuchung einer Probe geben, die etwa bis zur Onset-Temperatur der Reduktion erhitzt würde. Wie der Verfasser dieser Arbeit, so beobachteten auch Batley et al. [84] in H_2-Atmosphäre im Temperaturbereich von 354 - 444°C die direkte einstufige Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe. Sie erklären diesen Reaktionsverlauf ebenfalls dadurch, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Fe_3O_4 kleiner ist als die von Fe und daher alles entstehende Fe_3O_4 sofort weiter reduziert wird. Erst durch die Zugabe einer geeigneten, katalytisch wirkenden Substanz (z.B. ein Element der Platingruppe) wird ihrer Meinung nach die Bildungsgeschwindigkeit von Fe_3O_4 so groß, daß dieses Zwischenprodukt in hoher Konzentration vorliegt und man folglich den Verlauf der Reduktion als zweistufig bezeichnen kann. Wie bereits weiter oben erwähnt, stellten Unmuth et al. [24] letzteres bei der Reduktion eines Eisenträgerkontaktes fest. Die katalytisch wirksame Substanz war in diesem Fall vermutlich der Träger. Die Frage, warum auch Keely [25] die nahezu vollständige zwischenzeitliche Bildung von Fe_3O_4 beobachten konnte, ist, wie bereits angedeutet wurde, nicht einfach zu beantworten. Zur Entstehung dieses Zwischenproduktes hat auf jeden Fall die relativ geringe Aufheizgeschwindigkeit beigetragen. Weite-

re denkbare Ursachen sind ein katalytisch aktives Probenbehältermaterial und die Reduktionskinetik beeinflußende Verunreinigungen des benutzten Eisenoxids. Als weiteres Zwischenprodukt der Reduktion von Fe_2O_3 in H_2 im Temperaturbereich von 200 - 300°C postulieren Colombo et al. [85] zusätzlich eine anreduzierte Modifikation des Fe_3O_4. Bis zur vollständigen Bildung von Fe liegt nach Meinung dieser Autoren ein Oxidgemisch mit wechselnder Zusammensetzung vor. Glaser [86] behandelte Fe_2O_3 mit Wasserstoff unter anderem bei 298°C und stellte erst nach mehreren Stunden eine größere Menge an Fe_3O_4 fest. Dies zeigt, daß die Reduktion des Fe_2O_3 zum Fe_3O_4 bei ca. 300°C zwar bevorzugt aber langsam abläuft. Diese Aussage wird im Abschnitt 5.3.2., in dem die Reduktionsgrade der verschieden vorbehandelten Katalysatoren besprochen werden, wieder aufgegriffen.

Das Verhalten des Fe_2O_3 gegenüber H_2, dargestellt durch die Onset-Temperatur seiner Reduktion, wird durch die Vermischung mit anderen Feststoffen beeinflußt. Die dadurch bedingten Effekte werden außerdem durch die thermische Vorbehandlung und das vorherige Pressen der Mischungsproben noch verstärkt. In den meisten Fällen bewirkte eine solche Einflußnahme eine Erhöhung der obengenannten Onset-Temperatur. Ein bloßes Vermengen des Fe_2O_3 mit MnO_2 und ZnO (Mischung II und III) führte allerdings nur zu einer leichten Steigerung dieser Temperatur von 374 (reines Fe_2O_3) auf maximal 390°C (siehe Tabellen 10a und b, S. 98 und 103), wobei die Menge an Manganoxid (72 bzw. 38 Ma.%), das vor dem Eisenoxid reduziert wurde, keine Rolle spielte. Erst durch eine Langzeittemperatur (12h) bei 300°C wurde dieser Effekt deutlicher, und zwar stieg die Onset-Temperatur der Reduktion von 352 (reines Fe_2O_3) auf 393°C (siehe Tabelle 11, S. 108). Ein vorangehendes Aufheizen der Proben der Mischung III in Inertgas bis auf etwa 1100°C hatte eine ähnlich große Erhöhung der Reduktionstemperatur, nämlich von 425 (reines Fe_2O_3) auf 469 - 493°C, zur Folge (siehe Tabelle 10b, S. 103). Da die Art der thermischen Behandlung bei der Wahl

der Vergleichstemperatur (425°C) berücksichtigt wurde, ist der zuletzt beschriebene Effekt nur auf die Wechselwirkung zwischen den Komponenten zurückzuführen, d.h. auf die bei dieser hohen Kalzinierungstemperatur mögliche und in Abschnitt 5.1.2. geschilderte Bildung eines Fe/Mn-Spinells [76, 77], der vom thermodynamischen Gesichtspunkt her schwerer zu reduzieren ist als die reinen Oxide (zusätzliches ΔH) [78]. Erhitzte man auch Proben der Mischung I, die einen höheren Anteil an Manganoxid aufwies als die Mischung III (70 statt 38 Ma.%), vor der Reduktion in inertem Gas auf ca. 1100°C, so fiel das Ansteigen der Onset-Temperatur der Reduktion des Eisenoxids noch drastischer aus, denn diese kletterte von 425 (reines Fe_2O_3) auf 559 - 601°C. Aus den Ergebnissen für die hochgetemperten Mischungen III und I folgt, daß mit zunehmendem Anteil des Manganoxids die Reduktion des Eisenoxids schwerer wird (höhere Onset-Temperaturen). Erhöhte man außerdem den Vermischungsgrad der Komponenten durch Anheben des Preßdrucks, so traten die obengenannten Effekte noch stärker auf, d.h. die Onset-Temperaturen wurden noch größer (siehe Tabellen 10a und b, S. 98 und 103), denn eine Verbesserung der Dispersion der Komponenten fördert die Verbindungsbildung. Der Einfluß von zusätzlichem Kaliumkarbonat und Kupferoxid wird deutlich, wenn man die Ergebnisse für die ungepreßte Mischung II mit den entsprechenden für die ungepreßte Mischung I vergleicht. Dabei zeigt sich, daß die erhöhende Wirkung von MnO_2 (und ZnO) auf die Reduktionstemperatur des Eisenoxids durch die vermindernde von CuO (und K_2CO_3) aufgehoben wurde, so daß für die Mischung I ein ähnlicher Wert ermittelt wurde wie für die Reinsubstanz, und zwar unter vergleichbaren Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 10a, S. 98). Wurde vor der H_2-Behandlung allerdings eine Langzeittemperung (12h) dieser beiden Mischungen bei 300°C durchgeführt, so überwog der Einfluß des MnO_2 (und des ZnO), d.h. die Onset-Temperatur der Reduktion des Fe_2O_3 bei der Mischung I (368°C) liegt zwischen der für reines Eisenoxid (352°C) und der für die Mischung II (393°C) (siehe Tabelle 11, S. 108).

Die Erleichterung der Reduktion des Eisenoxids ist wahrscheinlich hauptsächlich dem Kupfer bzw. seinem Oxid zuzuschreiben, denn eine solche Wirkung des Kupfer (Spill-over) wird auch in der Literatur [29, 87] geschildert.

Wie reines Eisen, so wurden auch die ungepreßten Fe/Mn-Mischungen nach der H_2-Behandlung zusätzlich in Kohlenmonoxid aufgeheizt. Dabei waren in den Thermogrammen der Mischungen statt einem, wie beim reinen Eisen, zwei exotherme Peaks zu beobachten, von denen bei der Wiederholung einer CO-Behandlung (gleiche Probe) nur der größere erneut, aber bei tieferer Temperatur sichtbar wurde. Dieser Sachverhalt, der im Prinzip auch von Kodama [28] beschrieben wird, deutet darauf hin, daß der kleinere Peak mit der niedrigeren Onset-Temperatur durch die Bildung von Eisencarbid bedingt war und der größere mit der höheren Onset-Temperatur durch die Boudouard-Reaktion. Die Zugabe von MnO_2 (und ZnO) (Mischung III) bewirkte eine Erhöhung der Temperatur der C-Abscheidung von 476 (reines Fe) auf 482°C. Diese Temperaturdifferenz war bei der Mischung II noch größer (476 - 585 bzw. 591°C), deren Manganoxidanteil 72 statt, wie bei der Mischung II 38 Ma.% betrug. Eine derartige Wirkung des Manganoxids wurde auch von Soei [27] festgestellt. Die von ihm bestimmten diesbezüglichen Temperaturen für reines Eisen und eine ähnliche wie die Mischung II zusammengesetzte Fe/Mn-Mischung liegen bei 400 (reines Fe) und 530°C, d.h. auf einem vergleichsweise niedrigeren Niveau (siehe Abschnitt 1.2.1.). Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Soei und denen dieser Arbeit beruhen vermutlich zum einen auf den verschiedenen Heizgeschwindigkeiten (2 statt 10°C/min) und zum anderen auf den ungleichen Herstellungsweisen der Substanzen. Soei gewann seine nämlich durch Fällung. Der vorstehend beschriebene Einfluß des Manganoxids auf die durch Eisen katalysierte Boudouard-Reaktion läßt sich wohl durch die Feststellung von Lohrengel [69] erklären, daß die Anwesenheit von Manganoxid das Adsorptionsvermögen von Fe für CO vermindert. Erhöht wird das Adsorptionsvermögen für CO dagegen durch K_2CO_3 [5]. Dies

zeigt sich, wenn man die diesbezüglichen Resultate für die Mischungen II und I miteinander vergleicht, und zwar sank die Onset-Temperatur der Boudouard-Reaktion durch die Zugabe von K_2CO_3 (und CuO) von 585 bzw. 591°C (Mischung II) auf 512°C (Mischung I). Letztere Temperatur ist aber immer noch größer als die entsprechende für reines Eisen (476°C).

Nach der zwölfstündigen thermischen Behandlung des Fe/Mn-Entwicklungskatalysators bei 300°C reichte eine ebenso lang dauernde H_2-Behandlung desselben bei 300°C nicht aus, um das in ihm enthaltene Fe_2O_3 zu Fe zu reduzieren (siehe Tabelle 11, S. 108). Setzt man nämlich voraus, daß die im Vergleich zur Reduktion deŝ Fe_2O_3 bei tieferer Temperatur erfolgende Umwandlung des MnO_2 zum MnO vollständig war (siehe Abschnitt 5.2.2.), dann entspricht der für diese Probe ermittelte Reduktionsgrad von 80 % genau der Bildung von Fe_3O_4 und MnO. Gerechtfertigt wird diese Schlußfolgerung durch die bereits weiter oben beschriebenen Beobachtungen von Glaser [86], die Ergebnisse von Lohrengel [69] und die betreffenden Resultate dieser Arbeit für reines Fe_2O_3. Erfolgte die H_2-Behandlung des Fe/Mn-Kontaktes ($T_{Kalz.}$ = 300°C) dagegen bei 500°C, so ist dabei sein Eisenoxid, wie bei den gleichartig behandelten Fe/Mn-Mischungen I und II, wahrscheinlich zu rund 100 % in Eisenmetall übergeführt worden. Dieser Annahme widerspricht scheinbar der Reduktionsgrad dieser Katalysatorprobe von 58 %, doch ist dieser zu niedrige Wert, wie bereits in Abschnitt 4.1.3. angedeutet, auf die Reoxidation der Probe beim Auswägen derselben zurückzuführen und besitzt somit keine Aussagekraft.

Die Onset-Temperatur der Reduktion des im Fe/Mn-Katalysator ($T_{Kalz.}$ = 300°C) enthaltenen Fe_2O_3 (399°) ist nicht nur deutlich größer als die der gleichartig thermisch vorbehandelten Reinsubstanz (352°C), sondern übertrifft auch die entsprechende Temperatur für die Fe/Mn-Mischung I (368°C), die nach der H_2-Behandlung fast die gleichen strukturellen Daten aufwies, wie der reduzierte Fe/Mn-Kontakt (siehe Ta-

belle 12, S. 115). Die zuletzt aufgezeigte Temperaturdifferenz hat verschiedene Ursachen, die nachfolgend erläutert werden. Die Komponenten der Mischung I stammten zwar vom gleichen Hersteller (Riedel-de Haën), wie die des Kontaktes doch geschah ihre Vermischung, wie in Abschnitt 3.2. beschrieben, auf andere Weise, so daß man annehmen kann, daß der Katalysator einen höheren Vermischungsgrad aufwies. Aufgrund dessen konnte vermutlich die hemmende Wirkung des Manganoxids beim Kontakt besser zum Tragen kommen. Es ist zudem nicht auszuschließen, daß nicht alles bei seiner Herstellung zugesetzte Wasser (Befeuchtung mit K_2CO_3-Lösung) bei der Trocknung und Kalzinierung ($T = 300^{\circ}C$) entfernt wurde, was ebenfalls zu der höheren Reduktionstemperatur für das Eisenoxid geführt haben könnte. Außerdem war der relative MnO_2-Anteil des Katalysators (75 Ma.%) größer als der der Mischung I (70 Ma.%). Für den Fe_2O_3-Anteil trifft genau das Gegenteil zu (siehe Tabelle 6, S. 66). Vergleicht man nun die Reduktionstemperatur des im Katalysator enthaltenen Fe_2O_3 ($399^{\circ}C$) mit der entsprechenden Temperatur für die Mischung II ($393^{\circ}C$), die im Gegensatz zu der Mischung I unter anderem kein reduktionsförderndes CuO enthielt, so ist die Differenz nur klein und liegt fast im Bereich der Meßungenauigkeit der Werte ($\pm 2^{\circ}C$). Der MnO_2-Gehalt des Katalysators (75 Ma.%) war allerdings auch etwas größer als der der Mischung II (72 Ma.%). Mißt man dem unterschiedlichen Vermischungsgrad und dem verschieden großen MnO_2-Gehalt keine alles entscheidende Rolle zu, so läßt die relativ gute Übereinstimmung der obengenannten Temperaturwerte des Katalysators und der Mischung II vermuten, daß die Analyse des Katalysators bezüglich des in ihm enthaltenen Kupfers falsch ist. Für diese Schlußfolgerung spricht die Angabe des Katalysatorherstellers (Ruhrchemie) [71], daß er dem Kontakt kein CuO beigemengt habe. Die Verunreinigungen der Komponenten an Cu sind zudem zu gering (siehe Tabelle 5, S. 66), um die Cu-Konzentration zu erreichen, die die Analyse ergab. Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes ist aufgrund der vorhandenen Informationen jedoch nicht

möglich.

Stieg die Kalzinierungstemperatur des Fe/Mn-Katalysators von 300 auf 600°C, so nahm auch die Onset-Temperatur der Reduktion des in ihm enthaltenen Fe_2O_3 von 399°C auf 444°C zu. Für diesen letzteren Temperaturanstieg gibt es zwei Gründe. Zum einen bewirkte die höhere Kalzinierungstemperatur das Sintern der Katalysatorproben. Dies wird deutlich durch deren vergleichsweise niedrigere BET-Oberfläche nach der Vorbehandlung (siehe Tabelle 12, S. 115). Und zum anderen bildete das bei der thermischen Behandlung entstandene Mn_2O_3 mit dem Fe_2O_3 möglicherweise Mischkristalle [77], die in der Regel schwerer zu reduzieren sind (zusätzliches ΔH) als die entsprechenden Reinsubstanzen [78]. Eine erneute Anhebung der Kalzinierungstemperatur von 600 auf 900°C hatte dagegen keine weitere Steigerung der Reduktionstemperatur des Eisenoxids zur Folge, sondern eine Abnahme derselben von 444 auf 420°C. Allerdings übertrifft die letztere Temperatur dennoch die für die bei 300°C kalzinierte Probe. Die thermische Behandlung des Fe/Mn-Kontaktes bei 900°C führte zur Umwandlung des MnO_2 zum Mn_3O_4, das möglicherweise mit dem Eisenoxid Spinelle ausbildete [76, 77], die ebenfalls die Erhöhung der Reduktionstemperaturen der Komponenten bewirkt haben könnten [78]. Vergleicht man nun noch die Onset-Temperatur der Reduktion des Eisenoxids der bei 900°C kalzinierten Katalysatorprobe (420°C) mit der entsprechenden Temperatur der bei 1100°C getemperten Mischung I (559°C), so ist die Differenz zwischen diesen beiden recht groß und läßt darauf schließen, daß aufgrund der höheren Kalzinierungstemperatur zum einen die Sinterung der Mischung weiter fortgeschritten war als die des Katalysators und zum anderen die Mischung eine umfangreichere Spinellphase aufwies als der Kontakt.

Beim Fe/V-Katalysator war die gegenseitige Beeinflussung der beiden Hauptkomponenten, was deren Reduktion mittels Wasserstoff anbetrifft, noch größer. Dies zeigt ein Vergleich der Reduktionsgrade von gleichartig vorbehandelten Proben der

beiden Katalysatoren, d.h. die Werte für den Fe/V-Kontakt sind in jedem Fall (eine scheinbare Ausnahme) kleiner als die entsprechenden für den Fe/Mn-Katalysator (siehe Tabelle 11, S. 108). Eine vollständige Reduktion des Fe/V-Katalysators zu Fe und V_2O_3 wurde auch bei 500°C nicht erreicht, obwohl bei dieser Temperatur, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (siehe Abschnitt 4.1.1.), die Umwandlung der Reinsubstanzen in die genannten Endprodukte möglich gewesen war. Den geringsten Reduktionsgrad (8 %) weist eine bei 300°C 12h lang kalzinierte und reduzierte Katalysatorprobe auf. Er entspricht in etwa der Umwandlung des Fe_2O_3-Anteils in Fe_3O_4. Auch Hübert [88] konnte bei der Untersuchung desselben Fe-/V-Kontaktes feststellen, daß dieser nur schwer zu reduzieren war. Die von ihm durchgeführte Bestimmung der Wertigkeitsstufen von V und Fe mittels potentiometrischer Titration ergab nämlich für eine Probe (unzerkleinerte Preßlinge), die bei 351°C 13h lang getempert und 4h in H_2 reduziert worden war, einen Reduktionsgrad, der kleiner als 1 % war.

Die geringere Reaktivität von Fe_2O_3 und V_2O_5 gegenüber Wasserstoff spiegelt sich ebenfalls in der Größe der Onset-Temperaturen für die Reduktionsvorgänge wider. So stieg die Reduktionstemperatur des im Fe/V-Katalysator enthaltenen Eisenoxids von 352 (gleichartig kalzinierte Reinsubstanz) auf 457°C (siehe Abschnitt 4.1.3.) und übertrifft somit die höchste entsprechende Temperatur beim Fe/Mn-Kontakt (444°C). Die möglichen Ursachen für diesen Sachverhalt sind im Prinzip dieselben, die in Abschnitt 5.1.3. zur Erklärung des Verhaltens des Fe/V-Katalysators bei der thermischen Behandlung angegeben wurden (Sinterung und Bildung von Fe/V/O-Verbindungen).

Zusammenfassend läßt sich nun über die Reduktion des Eisenoxids (Fe_2O_3) folgendes sagen. Nur eine H_2-Behandlung bei Temperaturen oberhalb von der Onset-Temperatur (z.B. 500°C) führte zu einer relativ schnellen und vollständigen Bildung von Fe. Während CuO die Reduktion des Eisenoxids förderte,

bewirkten Manganoxid und insbesondere Vanadiumoxid genau das Gegenteil, d.h. in den beiden letzteren Fällen stieg die Onset-Temperatur der Reduktion an ($\Delta T_{max} \approx 100^{\circ}C$). Der reduktionshemmende Einfluß des Manganoxids auf das Eisenoxid kam vermutlich durch die von den Bedingungen der thermischen Behandlung abhängige mögliche Bildung von Mischkristallen bzw. gemischten Spinellen noch stärker zum Tragen und nahm außerdem mit steigendem Mn/Fe-Verhältnis zu. Für die Wirkung des V_2O_5, die selbst bei $500^{\circ}C$ keine vollständige Reduktion des Eisenoxids ermöglichte, war die Vorkalzinierung des Fe/V-Kontaktes bei $600^{\circ}C$ von nicht unwesentlicher Bedeutung, denn bei höheren Kalzinierungstemperaturen ist in Analogie zum Fall des Fe/Mn-Kontaktes die Entstehung von aus Vanadium- und Eisenoxid bestehenden Verbindungen (z.B. Mischkristalle) möglich [80]. Die Resultate dieser Arbeit zeigen außerdem, daß eine nennenswerte Konzentration an Fe_3O_4 nur unterhalb der Onset-Temperatur der Bildung von Eisenmetall langsam erreicht wurde bzw. erzielt werden kann.

Durch die Benutzung von Kohlenmonoxid statt Wasserstoff konnte die Onset-Temperatur der Reduktion des Eisenoxids deutlich gesenkt werden, doch wurde dabei das so gewonnene Eisen wahrscheinlich carbidiert. Letzteres katalysierte außerdem die unerwünschte Boudouard-Reaktion. Durch die Zugabe von Manganoxid stieg die Onset-Temperatur der C-Abscheidung, und zwar um so mehr, je größer das Mn/Fe-Verhältnis war. Die zusätzliche Beimengung von K_2CO_3 bewirkte genau das Gegenteil. Bei den Fe/Mn-Mischungen fielen im Gegensatz zum reinen Eisen die Peaks für die Carbidbildung und die Boudouard-Reaktion nicht zusammen. Das Ergebnis der direkten Wiederholung einer CO-Behandlung zeigt, daß durch bereits abgeschiedenen Kohlenstoff die Disproportionierung des Kohlenmonoxids erleichtert wird (Senkung der Onset-Temperatur).

5.2.2. Manganoxid

Die entsprechenden Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (siehe Tabelle 9b, S. 85), daß MnO_2 durch Aufheizen in strömendem Wasserstoff bis auf ca. 1000°C nicht vollständig, d.h. zum Manganmetall, reduziert werden kann, sondern nur etwa bis zum stöchiometrischen MnO. Diesem Sachverhalt wurde bei der Ermittlung des jeweiligen Reduktionsgrades der manganoxidhaltigen Proben stets Rechnung getragen.

Allgemein kann man sagen, die Möglichkeit der Überführung eines Oxides mittels Wasserstoff in das entsprechende Metall hängt ab von der Reaktionstemperatur bzw. vom Partialdruck des in der Versuchsatmosphäre enthaltenen Wassers. Dieser Partialdruck darf nämlich nicht größer sein als der für die ausgewählte Versuchstemperatur mit Hilfe von thermodynamischen Daten berechnete Gleichgewichtsdruck des Reaktionsproduktes Wasser, sonst findet keine Reduktion des Oxides statt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1. erwähnt, beträgt im Falle des MnO der obengenannte Gleichgewichtsdruck für 1000°C $1{,}2 \times 10^{-11}$ bar [32]. Dieser ist somit deutlich kleiner als der H_2O-Partialdruck im benutzten Wasserstoff (5×10^{-6} bar). Folglich ist die Bildung von metallischem Mangan unter den obigen Bedingungen von der Thermodynamik her nicht möglich. Zu einem ähnlichen Resultat gelangten auch Ulich und Siemonsen [89] durch thermochemische Messungen und Gleichgewichtsberechnungen für das System Mn-O. Der von diesen Autoren für 1200 K angegebene Gleichgewichtswert (6×10^{-6} bar) ist allerdings wesentlich größer als der zuvor genannte, und übertrifft sogar geringfügig den H_2O-Partialdruck im Wasserstoff. Die recht große Differenz zwischen den beiden Druckwerten (Gleichgewicht) beruht auf der unterschiedlichen Größe der den Berechnungen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten, deren Zuverlässigkeit jedoch nicht nachgeprüft werden konnte. Experimentell bestätigt werden die das MnO betreffenden Ergebnisse dieser Arbeit durch die von Glaser [86], der selbst nach einigen Stunden

H_2-Behandlung bei 1200°C keine sichtbare Farbveränderung (grün → grauschwarz) des MnO feststellen konnte.

Ein Langzeitversuch (12h) in H_2 bei 500°C zeigte (siehe Tabelle 11, S. 108), daß auch Reduktionsgrade (auf MnO bezogen) zu erreichen sind, die mehr als 100 % betragen. Der bei diesem Versuch ermittelte Wert von 111 % ist nämlich zu groß, als daß er auf einem Meßfehler (± 2 %) beruhen könnte. Er deutet vielmehr an, daß es in diesem ebenso wie in anderen Fällen außer den stöchiometrischen Oxiden auch Zwischenstufen gab bzw. gibt. Die der Thermodynamik nicht widersprechende Bildung eines Manganoxids, das weniger Sauerstoff enthält, als der Formel MnO entspricht, wird auch in anderen Arbeiten erwähnt. So erzielte Glaser [86] durch eine mehrstündige H_2-Behandlung bei ca. 700°C einen Reduktionsgrad von 116 %. Von einem kleineren (103 %) berichtet Lohrengel [69], der in einer Thermowaage das gleiche Mangandioxid bei 500°C mittels H_2 reduzierte, das auch in dieser Arbeit untersucht wurde. Er stellte außerdem fest, daß die Reduktion bis zu einem Umwandlungsgrad von 90 % schnell und ab dann langsam verlief. Dies zeigen auch die bei reinen TPA-Versuchen (kurzzeitiges Aufheizen) dieser Arbeit erzielten Reduktionsgrade, d.h. sie sind kleiner als 100 %, wenn die Versuchstemperatur 500°C nicht wesentlich überschritt (siehe Tabelle 9b, S. 85).

Die jeweilige bei den reinen TPA-Versuchen ermittelte Onset-Temperatur der Reduktion des reinen MnO_2 liegt bei rund 300°C. Nach einer vorausgegangenen zwölfstündigen thermischen Behandlung bei 300°C wurde allerdings ein niedrigerer Wert (282°C) gefunden, der exakt mit dem entsprechenden von Emmerich und Bayreuther [26] (siehe Abschnitt 1.2.1.) übereinstimmt. Diese Herabsetzung der Onset-Temperatur ist, wie im gleichgelagerten Fall der Reduktion von Eisenoxid, wahrscheinlich die Folge der intensiven Trocknung der Probe während der relativ lange dauernden Temperung. Glaser [86] und Lohrengel [69] fanden heraus, daß die Reduktion des MnO_2 schon bei etwa 200°C langsam beginnt und ab ca. 290°C schnel-

ler abläuft [69]. Diese Beobachtungen stimmen gut mit dem in Abbildung 6 (S. 87) dargestellten Verlauf der DSC-Kurve der Reduktion überein. Da sich MnO_2 in inerter Atmosphäre ab ca. 580°C zersetzt und folglich die Möglichkeiten der Variation der Kalzinierungstemperatur relativ begrenzt sind, wurde eine eventuelle Abhängigkeit der Reduktionstemperatur von der Temperatur der vorangehenden thermischen Behandlung nicht untersucht. Aus den Abbildungen 5 und 6 (S. 87) ist zu entnehmen, daß die Umwandlung von MnO_2 in MnO nicht einstufig verläuft. Allerdings konnten nur aus einem Thermogramm (DTA-Diagramm/siehe Abbildung 5) die Onset-Temperaturen für alle 3 Stufen ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow$ MnO) ermittelt werden, nämlich 319, 352 und 460°C. Der Temperaturwert für die zweite Stufe (352°C) stimmt in etwa mit dem von Emmerich und Bayreuther [26] (342°C) überein, wenn man berücksichtigt, daß die Genauigkeit einer Onset-Temperatur bei kleineren Peaks geringer ist als bei größeren, d.h. der mögliche Fehler mehr als ± 5°C beträgt (siehe Abschnitt 3.3.1.). Diese relativ große Ungenauigkeit erklärt auch die Differenzen zwischen den aus verschiedenen Versuchen stammenden Onset-Temperaturen der dritten Stufe (siehe Tabelle 9b, S. 85). Ein Einfluß der Bedingungen der thermischen Behandlung auf diese Temperaturen ist nicht zu erkennen. Eine ganz deutliche Abhängigkeit der Onset-Temperatur der Reduktion von der Art bzw. der Herstellungsweise des untersuchten Manganoxids beweisen die Ergebnisse der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche mit Produkten von verschiedenen Herstellern. Das MnO_2 der Firma Riedel-de Haën wurde, wie oben schon erwähnt, nach vorausgegangener zwölfstündiger Kalzinierung (T = 300°C) ab 282°C merklich reduziert, das entsprechende Erzeugnis der Firma Baker dagegen erst ab 389°C (siehe Tabelle 11, S. 108). Die entscheidenden Ursachen für diese große Temperaturdifferenz (ca. 100°C) sind vermutlich die unterschiedliche Teilchengröße und die verschiedene Art bzw. Konzentration der Verunreinigungen (siehe Tabelle 5, S. 66). So war das hochreine MnO_2 von Baker ein grobkörniges Pulver, während

das Mangandioxid von Riedel-de Haën als feiner Staub vorlag und eine nicht unerhebliche Menge (3 %) an SiO_2 enthielt, das möglicherweise die Reduktion erleichterte. Die nach der Reduktion ermittelten strukturellen Daten (siehe Abschnitt 4.2.1.) passen gut zu der soeben beschriebenen Beschaffenheit der Substanzen, denn das reduzierte MnO_2 von Baker besaß eine wesentlich kleinere Gesamtoberfläche (7,35 m^2/g) bzw. Porenvolumen (0,16 cm^3/g) als das von Riedel-de Haën (12,4 m^2/g bzw. 0,27 cm^3/g). Nimmt man an, daß die Relationen zwischen diesen Parametern vor der H_2-Behandlung ähnlich aussahen, dann läßt sich die obengenannte Temperaturdifferenz durch die verschieden großen Angriffsflächen für den Wasserstoff erklären.

Was nun den allgemeinen Ablauf der Reduktion des MnO_2 anbetrifft, so wurde bereits weiter oben erwähnt, daß sie in 3 Stufen erfolgte. Diese sind deutlich in Abbildung 5 (DTA-Thermogramm) zu sehen und das größenmäßige Verhältnis der Peakflächen zueinander stimmt in etwa mit dem der in Abschnitt 4.1.1. angegebenen dazugehörigen Reaktionsenthalpien überein. Da der dritte Peak sehr klein ist, kann er in den meisten Thermogrammen vom Grundrauschen der Basislinie nicht unterschieden werden. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, warum Emmerich und Bayreuther [26] nur zwei statt drei Peaks beobachten konnten. Barner und Mantell [90] untersuchten die Intermediärprodukte der Reduktion des MnO_2 röntgenographisch und kamen dabei zu dem Schluß, daß diese Reaktion folgende Sequenz aufweist: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$, d.h. die gleiche, die in dieser Arbeit festgestellt wurde. De Bruijn et al. [91] schließen zwar die zwischenzeitliche Bildung von Mn_2O_3 nicht aus, doch sind sie der Meinung, daß die Konzentration dieses Manganoxids keine signifikante Höhe erreicht. Ihre Messungen der Reduktionskinetik ergaben nämlich, daß aufgrund der vorliegenden Geschwindigkeitsverhältnisse alles sich bildende Mn_2O_3 sofort in Mn_3O_4 umgewandelt wird. Ein möglicher Grund für diese vom eigenen Ergebnis abweichende Feststellung ist die Verwendung eines anderen Materials, denn De Bruijn et al. benutzten ein na-

türliches Manganerz, das relativ unrein war (MnO_2-Gehalt: ca. 90 Ma.%).

Die Verwendung von CO statt H_2 führte beim MnO_2 ähnlich wie beim Fe_2O_3 zu einer Herabsetzung der Onset-Temperatur der Reduktion und zwar von 297 bzw. 301°C auf 272 bzw. 271°C. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse von thermodynamischen Berechnungen [32] bestätigt. Bei 300°C beträgt der Gleichgewichtspartialdruck des Wassers für die Reaktion $MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O$ $1{,}5 \times 10^{4}$ bar und ist somit wesentlich größer als der H_2O-Gehalt des benutzten Wasserstoffs (5×10^{-6} bar). Noch krasser ist der Unterschied im Falle von CO, denn bei 270°C lautet der Gleichgewichtspartialdruck des Kohlendioxids für die Reaktion $MnO_2 + CO \rightarrow MnO + CO_2$ $1{,}6 \times 10^{5}$ bar und der CO_2-Gehalt des eingesetzten Kohlenmonoxids beläuft sich auf maximal 6×10^{-5} bar. Nimmt man an, daß die hier aufgezeigten Druckdifferenzen ein Maß für die Reduktionskraft von H_2 und CO darstellen, dann müßte demnach in CO die Reduktion des Mangandioxids bei noch tieferer Temperatur erfolgt sein. Da dies nicht der Fall war, kann man vermuten, daß nicht nur die thermodynamischen, sondern ebenso die kinetischen Verhältnisse eine Rolle spielten. Auch Ulich und Siemonsen [89] berechneten Gleichgewichtspartialdrucke von Wasser und Kohlendioxid; ihre Werte für 600 K lauten: $p_{H_2O} = 10^{16,6}$ und $p_{CO_2} = 10^{18}$ bar. Hier wie oben ist also der Druckwert für CO_2 größer als der für H_2O.

Das Auftreten der Boudouard-Reaktion am Manganoxid konnte beim Aufheizen desselben in CO-Atmosphäre bis 650°C nicht beobachtet werden, d.h. nach der CO-Behandlung wurde keine Gewichts- bzw. Farbveränderung der Probe festgestellt. Eine von Soei [27] durchgeführte Untersuchung ergab genau das Gegenteil (siehe Abschnitt 1.2.1.). Die Onset-Temperatur der C-Abscheidung wurde von diesem Autor zu 547°C bestimmt. Als mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der beiden Manganoxide kommen zum einen die verschiedenartige Herstellungsweise (Verunreinigungen) und zum anderen die von Soei benutzte geringere Aufheizgeschwindigkeit von 2

statt 10°C/min infrage. Durch das langsamere Erhitzen war seine Probe nämlich länger der Einwirkung des Kohlenmonoxids ausgesetzt und eine mögliche Induktionsperiode lag dann innerhalb der Versuchszeit (vgl. Abschnitt 5.3.1.).

Durch die Zugabe von Fe_2O_3 (und ZnO) (ungepreßte Fe/Mn-Mischungen II und III) wurde die Onset-Temperatur der Reduktion des MnO_2 nicht verändert (siehe Tabellen 10a, b und 11, S. 98, 103 und 108). Dagegen bewirkte eine zusätzliche Beimengung von CuO (und K_2CO_3) (Fe/Mn-Mischung I) eine Herabsetzung der Reduktionstemperatur des MnO_2. Abhängig von den Bedingungen der vorausgegangenen thermischen Behandlung sank diese Onset-Temperatur nämlich von ca. 300 auf 285°C bzw. von 282 auf 250°C (siehe Tabellen 10a und 11). Wie im Falle des Eisenoxids, so zeigt sich auch hier, daß die länger dauernde (12h) Temperung zu einer Erniedrigung des Temperaturniveaus und gleichzeitig zu einer Vergrößerung der Temperaturdifferenz führte. Was das CuO anbetrifft, so erleichterte es also nicht nur die Reduktion des Eisenoxids, sondern auch die des Manganoxids. In den Thermogrammen, die den Reduktionsverlauf bei den hochgetemperten Mischungsproben (T_{max} = 1100°C) darstellen, ist kein Peak für die Reaktion $Mn_3O_4 + H_2 \rightarrow 3\ MnO + H_2O$ zu finden (siehe Abschnitt 4.1.2.), da die dabei umgesetzte Wärmemenge gering ist und eine gegenseitige Überlagerung der Reduktionspeaks für das Mangan- bzw. Eisenoxid nicht unwahrscheinlich ist. Auch bei den Mischungen war das Endprodukt der Reduktion des MnO_2 stets das MnO.

Das im Fe/Mn-Katalysator enthaltene MnO_2 wurde ähnlich, wie das der Mischung I, bei niedrigerer Temperatur (270 bzw. 258°C) reduziert als die Reinsubstanz (282°C). In beiden Fällen betrug die Kalzinierungstemperatur 300°C. Erhöhte man diese auf 600°C, so erreichte die Reduktionstemperatur des MnO_2 des Katalysators (291 bzw. 283°C) in etwa wieder den Wert für die Reinsubstanz. Diese Temperaturerhöhung ist wahrscheinlich eine Folge der durch die thermische Behandlung hervorgerufenen Sinterung bzw. Mischkristallbil-

dung. Eine ausführliche Diskussion dieser beiden Vorgänge erfolgte bereits in den Abschnitten 5.1.2. und 5.2.1. Die Schwankungen der Reduktionstemperatur des MnO_2 (des Kontaktes) trotz gleicher thermischer Vorbehandlung (siehe Tabelle 11) lassen sich nur durch eine unterschiedliche Induktionsperiode erklären, die unter anderem vom Wassergehalt der betreffenden Proben abhängig ist [91].

5.2.3. Vanadiumoxid

Thermodynamische Berechnungen ergeben, wie bereits in Abschnitt 4.1.1. erläutert, daß bei Temperaturen unter 1000°C V_2O_5 ähnlich wie das MnO mittels strömendem Wasserstoff nicht zum Metall reduziert werden kann. Dies zeigen auch die Resultate der Versuche von v. Wartenberg et al. [92], die in H_2-Atmosphäre V_2O_3 erst bei 1770°C und 4 atm in Vanadium überführen konnten. Dabei entfernten sie außerdem ständig das sich bildende Wasser. Unter solch extremen Bedingungen wurden die Untersuchungen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. So konnte V_2O_5 durch das Aufheizen in Wasserstoff auf 575°C nur in V_2O_3 umgewandelt werden, das folglich die Berechnungsgrundlage für den jeweiligen Reduktionsgrad des V_2O_5 darstellt.

Die Onset-Temperatur der Reduktion von V_2O_5 war gut reproduzierbar (siehe Tabellen 9c und 11, S. 89 und 108). Sie beträgt nämlich 460 bzw. 461°C und stimmt damit gut mit dem von Bond und Tripathi [33] ermittelten Wert (460°C) überein. Die von diesen Autoren durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen des Reaktionsproduktes zeigten, daß es sich dabei einwandfrei um das V_2O_3 handelte, das nach einer halben Stunde bei 600°C bereits zu 100 % vorlag (siehe Abschnitt 1.2.1.). Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche dieser Arbeit sind ähnlich, so wurde V_2O_5 allein durch das kurzzeitige Aufheizen in Wasserstoff bis

575°C zu 97 % in V_2O_3 umgewandelt (siehe Tabelle 9c) und war nach weniger als 8h H_2-Behandlung bei 500°C die Reduktion des V_2O_5 vollständig (siehe Tabelle 11). Was das letztere Resultat und die Versuchsbedingungen anbetrifft, so sind sie nahezu identisch mit denen von Tarama et al. [93].

Beim Aufheizen des standardmäßig vorbehandelten Vanadiumoxids (siehe Tabelle 11) in Kohlenmonoxid bis 500°C konnte im dazugehörigen Thermogramm kein thermischer Effekt beobachtet werden und nach dieser CO-Behandlung war weder sichtbar abgeschiedener elementarer Kohlenstoff noch eine Veränderung des Probengewichtes festzustellen. Aus alledem folgt, daß am V_2O_3 bei Temperaturen bis zu 500°C die Boudouard-Reaktion nicht ablief.

Die Form des Reduktionspeaks läßt darauf schließen, daß das V_2O_5 einstufig in V_2O_3 umgewandelt wurde. Diese Auffassung wird auch von Allen et al. [94] vertreten, denn sie fanden heraus, daß die Abreaktion des V_2O_4 schneller erfolgt als seine Bildung und folglich die Konzentration dieses Zwischenproduktes stets niedrig ist. Nach der Meinung von Bond und Tripathi [33] kann allerdings die Geschwindigkeit der Bildung von V_2O_4 relativ zu der von V_2O_3 durch katalytisch wirkende Substanzen, wie z.B. Pd, so erhöht werden, daß zwischenzeitlich größere Mengen dieses Vanadiumoxides entstehen und die Reduktion des V_2O_5 damit zweistufig verläuft.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.3. beschrieben, wurde die Reaktivität des im Fe/V-Katalysator enthaltenen V_2O_5, was seine thermische Zersetzung anbetrifft, durch die Anwesenheit der übrigen Bestandteile (Fe_2O_3, ZnO und K_2CO_3) bzw. durch die bei der Vorkalzinierung an Luft (T = 600°C) vermutlich erfolgte Verbindungsbildung erheblich vermindert. Das gleiche gilt auch für das Verhalten der V_2O_5-Komponente gegenüber Wasserstoff. So war unabhängig von der Temperatur der vorausgegangenen thermischen Behandlung ihre Reduktionstemperatur deutlich größer als die der Reinsub-

stanz (siehe Tabelle 11, S. 108). Betrug die Kalzinierungstemperatur 300°C, so lautet die Reduktionstemperatur für das V_2O_5 des Katalysators nämlich 511 statt 461°C (Reinsubstanz) und 493 statt 461°C, wenn die Temperung bei 600°C erfolgt war. Das unterschiedlich große Ausfallen der Temperaturerhöhung ist wohl darauf zurückzuführen, daß während der Kalzinierung bei 600°C ein Teil (ca. 50 %) des V_2O_5 sich zu V_2O_4 zersetzt hatte, das dann anschließend in H_2-Atmosphäre weiter, d.h. zum V_2O_3, reduziert wurde. Die relativ gesehen niedrigere Onset-Temperatur (392°C) für den letzteren Vorgang zeigt, daß die Reduktion von V_2O_4 schneller erfolgt als die von V_2O_5. Diese Beobachtung stimmt gut mit der weiter oben erwähnten Feststellung von Allen et al. [94] überein und bestätigt somit die direkte Reduktion des V_2O_5 zum V_2O_3.

Auch die geringe Größe des jeweiligen Reduktionsgrades (max. 73 %) der verschieden vorbehandelten Proben des Fe/V-Katalysators (siehe Tabelle 11) macht, wie bereits in Abschnitt 5.2.1. erwähnt, die erschwerte Reduktion seiner beiden Hauptkomponenten deutlich, die in keinem Fall zu der vollständigen Bildung der möglichen Endprodukte (Fe und V_2O_3) führte. Die größeren Reduktionsgrade der bei 600°C getemperten Katalysatorproben beruhen auf der Bildung von V_2O_4 während der thermischen Behandlung, denn dieses Zwischenprodukt ließ sich leichter in V_2O_3 umwandeln und außerdem förderte es möglicherweise die Reduktion des restlichen V_2O_5. Für eine endgültige Absicherung der vorstehend gemachten Aussagen sind jedoch noch röntgenographische oder ähnliche Untersuchungen der Katalysatorproben notwendig.

Die Höhe der Temperatur der H_2-Behandlung (300 und 500°C) wirkte sich nicht nur auf die Größe des Reduktionsgrades, sondern auch auf die BET-Oberfläche der Proben aus (siehe Tabelle 12, S. 115). So weisen die bei 300°C reduzierten Katalysatorproben eine Oberfläche von 2,0 bzw. 0,5 m^2/g auf und die bei 500°C reduzierten eine solche von

12,3 bzw. 12,8 m^2/g.

Einen Hinweis auf die im reduzierten Fe/V-Katalysator vorhandenen Fe- und V-Spezies kann man der Arbeit von Hübert [88] entnehmen, denn er untersuchte verschiedene Proben dieses Katalysators im Hinblick auf die Wertigkeitsstufen von Fe und V. Die folgenden Angaben beziehen sich allerdings nicht auf eine frisch reduzierte Probe, sondern auf eine, die schon 50 h lang Synthesebedingungen ausgesetzt gewesen war, da die von Hübert ausgewählten Bedingungen der eigentlichen Reduktion (siehe Abschnitt 5.2.1.) nicht ausreichten, um die Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der beiden Hauptkomponenten signifikant zu verändern (Reduktionsgrad < 1 %). Das Ergebnis der Untersuchung dieser Probe, das einem Reduktionsgrad von 53 % entspricht (Berechnungsgrundlage: Fe und V_2O_3), lautet:

Fe^{3+}: 0 %, Fe^{2+}: 42,1 %, Fe : 12,5 %,
V^{5+} : 0 %, V^{4+} : 34,9 %, V^{3+} : 10,4 %.

Dies bedeutet, daß die möglichen Endprodukte (Fe und V^{3+}) zwar gebildet wurden, aber der größere Teil der nicht mehr vorliegenden Ausgangsstoffe jedoch in die Zwischenprodukte (Fe^{2+} und V^{4+}) umgewandelt worden ist. Die Existenz von Fe^{2+} bzw. V^{4+} und vor allem in diesem großen Ausmaß stellt eine Besonderheit des Katalysators dar, denn bei der Reduktion von reinem Fe_2O_3 bzw. V_2O_5 ist, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, eine dauerhafte Entstehung solcher Zwischenprodukte nicht möglich. Das Vorliegen von Fe^{2+} als Bestandteil von Fe_3O_4 scheidet aus, da die Konzentration an Fe^{3+} gleich 0 ist und FeO ist in reiner Form, wie bereits früher erwähnt, unterhalb von 570°C thermodynamisch instabil. Es bleibt also nur zu vermuten, daß Fe^{2+} und V^{4+} sich gegenseitig stabilisierten. Postuliert man daher die Existenz einer Fe/V/O-Verbindung mit der Formel $FeVO_3$ und nimmt man außerdem an, daß diese gegenüber dem Angriff von H_2 stabiler ist als ihre Bestandteile, so wird dadurch klar,

warum der Kontakt schwerer zu reduzieren war als die entsprechenden Einzelsubstanzen bzw. warum seine Reduktion unter den genannten Bedingungen unvollständig blieb. Der nach der Synthese bestimmte jeweilige Reduktionsgrad der eigenen Proben hat bis auf eine Ausnahme (18 %) die gleiche Größenordnung (47 - 59 %) wie der Wert für die Probe von Hübert (53 %). Geht man schließlich davon aus, daß die eigenen Katalysatorproben im reduzierten Zustand ähnliche Konzentrationen der gleichen Spezies aufwiesen wie die vorstehend beschriebene Probe von Hübert, so wird dadurch die weiter oben gemachte Aussage unterstrichen, daß keine der beiden Hauptkomponenten unter den benutzten Bedingungen vollständig reduziert wurde.

5.2.4. Zinkoxid, Kupferoxid und Kaliumkarbonat

Beim Aufheizen in Wasserstoff bis 645°C wurde das Zinkoxid nur teilweise reduziert, d.h. bezogen auf die Bildung von elementarem Zink betrug der Reduktionsgrad nur etwa 11 %. Einen ähnlich niedrigen Umwandlungsgrad (12 %) erzielten auch Bond und Tripathi [33] bei ihren Reduktionsversuchen mit ZnO. Der im Thermogramm des eigenen Versuches festgestellte endotherme Peak wird deshalb als Bildung eines nicht stöchiometrischen Zinkoxides ($ZnO_{1-x}/O < x < 1$) interpretiert, zumal die Ergebnisse von thermodynamischen Berechnungen (siehe Abschnitt 4.1.1.) die Bildung von elementarem Zn bei der Onset-Temperatur dieses Peaks (534 ± 10°C) als sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen. Auch Grunze et al. [95], die sich ausführlich mit dem Verhalten von ZnO in H_2- bzw. CO-Atmosphäre beschäftigten, stellten bei ihren Reduktionsversuchen die Bildung eines sauerstoffarmen Zinkoxides fest, das einen weitergehenden O_2-Entzug sehr erschwerte. Sie bezeichneten dieses Produkt allerdings nur als "zinkreiche Modifikation", da sie bis zu jenem Zeitpunkt noch keine Strukturaufklärung vorgenommen hatten. Die deut-

liche Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigendem Reduktionsgrad führen die Autoren auf eine durch ionisiertes Zwischengitterzink bedingte Veränderung der Fehlordnung und der Aktivität des Zinkoxids zurück.

In den Thermogrammen der H_2-Behandlung der Fe/Mn-Mischungen ist kein thermischer Effekt zu beobachten, den man der Reduktion des in ihnen enthaltenen Zinkoxides zuordnen könnte. Dieser Sachverhalt wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der ZnO-Anteil der Mischungen relativ klein ist (ca. 5 Ma.%) und für den möglichen Effekt selbst das gleiche gilt. Was nun die beiden Katalysatoren anbetrifft, so ist die bei der Reinsubstanz gemessene Onset-Temperatur der partiellen Reduktion größer als die maximale Temperatur einer systematischen H_2-Behandlung (500°C). Da das ZnO nie alleine dem Eisenoxid bzw. anderen Substanzen beigemengt wurde, kann über seinen Einfluß auf deren Reduktionsverhalten keine Aussage gemacht werden.

Eine vollständige Reduktion des reinen Kupferoxids mittels Wasserstoff konnte schon durch kurzzeitiges Aufheizen bis auf 250°C erreicht werden. Die Onset-Temperatur dieser Reduktion lag im Bereich von 201 - 282°C und zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur der vorangegangenen thermischen Behandlung (siehe Tabelle 9c, S. 89). Der Anstieg der Reduktionstemperatur mit zunehmender Temperungstemperatur beruht wahrscheinlich auf der Sinterung der betreffenden Proben. Dies gilt insbesondere für den Fall, wo die Kalzinierungstemperatur 1050°C betrug. Die Form des durch die Reduktion hervorgerufenen Effektes, d.h. zwei sich teilweise überlappende Peaks, weist auf einen zweistufigen Vorgang hin ($CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$). Vergleicht man die vorstehend beschriebenen Ergebnisse mit den entsprechenden von Keely [25], so kann man eine gute Übereinstimmung feststellen, denn die Onset-Temperatur des von ihm beobachteten Doppelpeaks lautet 203°C. Ein ähnlicher Wert (197°C) wird auch von Bond und Tripathi [33] angegeben. Diese Autoren berichten allerdings von einem dreiteiligen

Reduktionspeak, für den sie jedoch keine Begründung angeben. Die vorhandenen Informationen lassen darauf schließen, daß es sich beim 3. Teilpeak möglicherweise um ein apparativ bedingtes Artefakt handelt. Die Onset-Temperatur für den zweiten bzw. dritten Teilpeak beläuft sich auf 242 bzw. 272°C.

Da die Fe/Mn-Mischung I nur wenig Kupferoxid (1 Ma.%) enthält, ist der dazugehörige Reduktionspeak auch sehr klein und nur in den DSC-Thermogrammen sichtbar; in den DTA-Diagrammen wurde er wohl vom Grundrauschen der Basislinie überlagert. In zwei Fällen konnte die Onset-Temperatur dieses kleinen Peaks ermittelt werden (206 bzw. 184°C). Der Unterschied zwischen den beiden Werten kann zwei Ursachen haben, das ist zum einen die verschieden hohe Kalzinierungstemperatur (siehe Tabelle 10a: 650 bzw. 490°C) und zum anderen die mit der Bestimmung der Onset-Temperatur für einen kleinen Peak zwangsläufig verbundene relativ große Ungenauigkeit. Vergleicht man die Reduktionstemperatur für das in der Mischung I enthaltene CuO (206°C) mit derjenigen für die Reinsubstanz (225°C) auf der Basis einer fast gleichartigen thermischen Behandlung (siehe Tabellen 9c und 10a, S. 89 und 98), so stellt man eine deutliche Differenz fest, deren Gründe die folgenden sind. Neben der bereits erwähnten relativ ungenauen Temperaturbestimmung spielen möglicherweise noch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Mischungsbestandteilen eine Rolle.

Reines Kaliumkarbonat war beim Aufheizen bis 650°C sowohl in H_2- als auch in CO-Atmosphäre stabil. Die dabei beobachteten Effekte sind die gleichen, die bei der vorangegangenen thermischen Behandlung auftraten und bereits in Abschnitt 5.1.4. diskutiert wurden.

Das in der Fe/Mn-Mischung I enthaltene Kaliumkarbonat wurde in Wasserstoff erst bei ca. 900°C, d.h. etwas oberhalb der Schmelztemperatur (891°C), zersetzt und stellt somit einen relativ stabilen energetischen Promotor dar. Auf eine

ausführliche Besprechung der Zersetzungsreaktion und ihrer Folgen wird an dieser Stelle verzichtet, da eine solche schon in Abschnitt 5.1.4. erfolgte.

5.3. Aktivität und Selektivität der verschiedenen Feststoffe, ihrer Mischungen und der Katalysatoren bei der Kohlenmonoxidhydrierung

Dieser Abschnitt gliedert sich in drei Teile (vgl. Abschnitt 4.3.4.). Im ersten wird die im Rahmen dieser Arbeit unter gleichen Bedingungen (Vorbehandlung und Synthese) untersuchte Aktivität und Selektivität der Hauptkomponenten (Fe, MnO und V_2O_3), der Fe/Mn-Mischungen (I und II) und der Entwicklungskatalysatoren (Fe/Mn und Fe/V) nicht nur untereinander, sondern, soweit vorhanden, auch mit entsprechenden Literaturstellen verglichen und diskutiert (vgl. Abschnitt 4.3.4.). Danach erfolgt unter Hinzuziehung verschiedener Publikationen die Diskussion des Einflusses der Art der Vorbehandlung auf das Syntheseverhalten der beiden Katalysatoren (Fe/Mn und Fe/V). Die Erörterung der Beeinflussung der Aktivität bzw. der Selektivität der Fe/Mn-Mischungen (nur Aktivität) und der Katalysatoren durch die Höhe des Synthesedrucks bildet den Inhalt des dritten und letzten Teils.

Allgemein kann man sagen, daß alle Syntheseversuche unter Bedingungen ($P_{ges.}$ = 5-15 bar und T = 170 - 390°C je nach Aktivität einer Probe) durchgeführt wurden, die auch in anderen Arbeiten [16 - 18, 43, 44] üblich waren. Als geeignetstes Aktivitätsmaß für Vergleiche hat sich aufgrund der gewonnenen Resultate die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit erwiesen. Über die bei jedem Syntheseversuch ermittelte Temperaturabhängigkeit (E_a) dieser Geschwindigkeit läßt sich zusammenfassend folgendes sagen. Ihre Größe entspricht der einer chemischen Reaktion [16], d.h. der Transport der Reaktanden bzw. Produkte spielt unter den hier benutzten

Versuchsbedingungen keine entscheidende Rolle. Die letztere Aussage wird dadurch noch unterstrichen, daß in der Regel die scheinbare Aktivierungsenergie, abgesehen von den Schwankungen der einzelnen Meßwerte um einen Mittelwert, sich nicht mit steigender Synthesetemperatur veränderte. Dieser kinetische Parameter weist allerdings, wie die einzelnen Ergebnisse zeigen (siehe Tabellen 14 - 16), mehrfach eine deutliche Abhängigkeit vom Zustand des Katalysators bzw. seiner Aktivität auf. Diesem in den nachfolgenden Abschnitten detaillierter dargestellten Sachverhalt wird in der bekannten Literatur [16 - 18, 41 - 45] kaum Beachtung geschenkt, denn meistens wurde im Gegensatz zu dieser Arbeit die Aktivierungsenergie auf der Basis der Ergebnisse einer Versuchsserie bestimmt. Der in diesem Zusammenhang von Gantz [43] festgestellte Verlauf der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit mit der Temperatur, d.h. das Durchlaufen eines Maximums, kann aufgrund der Resultate dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

5.3.1. Einfluß der Art bzw. Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen auf ihr Syntheseverhalten unter der Voraussetzung gleicher Bedingungen bei der Vorbehandlung und der Synthese

Die bereits in Abschnitt 4.3.4. durch gegenseitigen Vergleich ausführlich dargelegten und trotz mangelnder zeitlicher Stabilität der Aktivität signifikanten (siehe Abschnitt 4.3.4.) Unterschiede zwischen den einzelnen standardmäßig vorbehandelten Substanzen hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität werden in diesem Abschnitt, soweit möglich, gedeutet. Dabei wird von dem Syntheseverhalten der drei Hauptkomponenten (Fe, MnO und V_2O_3) ausgegangen.

Was die Aktivität des aus MnO_2 durch H_2-Behandlung gewonnenen MnO anbetrifft, so stimmen die diesbezüglichen Beobachtungen von Kölbel und Tillmetz [10] nicht mit den hier ge-

machten überein, denn diese Autoren stellten eine, wenn auch geringe, katalytische Aktivität des MnO hinsichtlich der Hydrierung von CO fest. Die entscheidende Ursache für diesen Widerspruch ist vermutlich die unterschiedliche Vorbehandlung bzw. Formierung. Kölbel und Tillmetz benutzten für die Reduktion nämlich keinen Wasserstoff, sondern Kohlenmonoxid und die Formierung führten sie sowohl in Synthesegas als auch in Wasserstoff durch.

Die bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Aktivität (und Selektivität) des V_2O_3 hinsichtlich der CO-Hydrierung (siehe Tabelle 18, S. 158) findet ihre Bestätigung durch ein U.S. Patent von Chang und Lang [96]. Diese Autoren beobachteten, daß die zuvor genannte Aktivität des Vanadiumoxids (rein oder mit Träger) durch H_2S nicht beeinträchtigt werden konnte und die Syntheseprodukte zu 95 Ma.% aus Methan und Äthan bestanden.

Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche dieser Arbeit zeigen, daß die Syntheseaktivität des Eisens (auf die Katalysatormasse und die Eisenkonzentration bezogene CO-Verbrauchsgeschwindigkeit) vergleichsweise gering war, wenn es in reiner Form eingesetzt wurde (siehe Tabelle 18, S. 158). Die Zugabe von Mangan- und Zinkoxid (Mischung II) führte je nach Bezugsgröße der Reaktionsgeschwindigkeit zu keiner oder nur zu einer unwesentlichen Änderung seiner Aktivität und Selektivität. Letzteres geschah erst durch die zusätzliche Beimengung von K_2CO_3 und CuO (Mischung I). Diese bewirkte nämlich erwartungsgemäß aufgrund verstärkter Adsorption von CO [5] nicht nur eine Erhöhung der Aktivität, sondern auch eine Abnahme der Methankonzentration sowie eine Erhöhung des Olefin/Paraffinverhältnisses. Abgesehen von den Aktivitätsdaten, stimmen die Meßergebnisse für den ähnlich zusammengesetzten aber unterschiedlich hergestellten Fe/Mn-Kontakt mit denen für die Mischung I überein (siehe Tabelle 18). Der Hauptgrund für die deutlich größere Aktivität des Katalysators ist wohl die andersartige, einen höheren Vermischungsgrad der Kom-

ponenten erzeugende Herstellungsweise desselben (siehe Abschnitt 3.2.).

Die Kombination des Eisenoxids mit Vanadiumoxid bewirkte unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen (vgl. Abschnitt 5.3.2.) eine Abnahme der Aktivität des Eisens, und zwar eine deutliche, wenn man nämlich bedenkt, daß das V_2O_3 selbst eine vergleichbar große Syntheseaktivität besaß. Die Selektivität des Fe/V-Kontaktes dagegen entspricht in etwa der des Fe/Mn-Katalysators und nicht der des reinen V_2O_3 (siehe Tabelle 18). Ungeklärt bleibt in diesem Zusammenhang allerdings die Frage nach dem Dispersionsgrad des aktiven Eisens an der Oberfläche der Mischungen bzw. Katalysatoren.

5.3.2. Einfluß der unterschiedlichen Vorbehandlungsbedingungen auf das Syntheseverhalten der beiden Katalysatoren unter gleichen Synthesebedingungen

Die in Tabelle 19 dargestellten Ergebnisse des relativ umfangreichen Versuchsprogramms dieser Arbeit bestätigen in eindeutiger Weise die in früheren Arbeiten [15 - 17] gemachten Aussagen über die Auswirkungen der Höhe der Reduktionstemperatur auf die Aktivität des Fe/Mn-Katalysators, der auch bei dieser Arbeit untersucht wurde. Ausgehend von einer einheitlichen Temperungstemperatur von 300°C bei der Vorbehandlung des genannten Katalysators stellten Zein El Deen et al. [16] fest, daß die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C zu einer Verminderung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit um den Faktor 6,7 führte (T = 250°C). Das entsprechende Resultat dieser Arbeit lautet zwar ca. 17 (siehe Tabelle 19), doch muß beim Vergleich dieser beiden unterschiedlich großen Werte berücksichtigt werden, daß die jeweiligen Vorbehandlungszeiten verschieden lang waren (Zein El Deen: 20/50h; diese Arbeit: 12/12h) und dies wahrscheinlich nicht ohne Folgen für den Reduktionsgrad der Katalysa-

Tabelle 19: Aktivität und Selektivität des bei unterschiedlichen Bedingungen vorbehandelten Fe/Mn- bzw. Fe/V-Katalysators unter gleichen Synthesebedingungen (p_{H_2}/p_{CO} = 2 und $P_{ges.}$ = 10 bar)

$T_{Kalz.}$ [1] [°C]	300				600				900	
$T_{Red.}$ [2] [°C]	300		500		300		500		300	500
Katalysatortyp	Fe/Mn	Fe/V	Fe/Mn	Fe/V	Fe/Mn	Fe/V	Fe/Mn	Fe/V	Fe/Mn	
BET-Oberfläche [m^2/g]	11,9	2,0	10,7	12,3	8,3	0,5	6,8	12,8	3,2	10,4
Reduktionsgrad [%]	80	8	- [3]	60	85	43	100	73	73	98
Aktivität										
$\bar{E}_a$ [kJ/mol]	109	86	143	155	116	118	129	159	142	120
r_{CO} [4] x 10^3 [mol/h·g]										
für T = 250°C	9 [5]	2,1	0,53	(0,02)	0,86	3,5	0,17	(0,03)	(0,01)	2,2
für T = 300°C	(-)	(11,7)	(9,36)	0,3	(8,8)	(37,4)	2,21	0,75	0,12	(24,3)
Selektivität										
CH_4-Anteil [6] [C-Atom %]	25	52	22	36	45	56	30	30	49	24
$C_2^=/C_2$	6,1	0,4	9,7	7,5	4,7	0,4	6,9	5,7	4,7	4,9
$C_3^=/C_3$	- [7]	1,8	- [7]	10,8	6,6	1,9	9,8	9,6	10,9	5,0
$C_4^=/C_4$	-	-	-	-	-	-	8,0	8,8	- [8]	3,8

1) 12 h Behandlung bei dieser Temperatur in Ar 2) 12 h H_2-Behandlung bei dieser Temperatur 3) Kein Wert vorhanden wegen der Reoxidation dieser Probe 4) Aus den kinetischen Daten ($\bar{E}_a$, K und $\Delta H_{m,CO}$) berechnete CO-Verbrauchsgeschwindigkeit; die Werte in Klammern gehören zu einer Temperatur, die nicht zwischen T_{Start} und $T_{Versuchsende}$ liegt 5) Zur Berechnung dieser Reaktionsgeschwindigkeit wurde für $\Delta H_{m,CO}$ der Wert (109 kJ/mol) der 2. Syntheseserie übernommen 6) Bezogen auf die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe 7) Peaks wurden nicht getrennt integriert 8) Nur einer der beiden Peaks wurde vom Integrator erfaßt

torchargen blieb. Außerdem waren auch die Synthesebedingungen und die Betriebszeit in den beiden Fällen nicht gleich. Der Aktivitätsunterschied zwischen den verschieden vorbehandelten Katalysatorproben machte sich auch durch die unterschiedliche Höhe der scheinbaren Aktivierungsenergie bemerkbar ($T_{Red.}$ = 300°C/Zein El Deen: E_a = 105, diese Arbeit: $\bar{E}_a$ = 109; $T_{Red.}$ = 500°C/Zein El Deen: E_a = 121, diese Arbeit: $\bar{E}_a$ = 143 kJ/mol), wobei tendenziell und zum Teil auch größenmäßig gesehen die Übereinstimmung der Literaturdaten mit den eigenen Ergebnissen recht gut ist.

Die aufgrund unterschiedlicher Vorbehandlungsbedingungen beim Fe/Mn-Katalysator erzielte maximale Aktivitätsdifferenz ($r_{CO,max}/r_{CO,min} \approx 10^3$) ist nur wenig kleiner als die, die Vannice [12] bei seinen Aktivitätstests (konstante Synthesebedingungen) der auf einen Träger aufgebrachten Metalle der VIII. Nebengruppe beobachtet hat.

Wie schon von Lohrengel et al. [17] festgestellt wurde, kann der Aktivitätsunterschied zwischen den bei 300 bzw. 500°C reduzierten Proben des Fe/Mn-Katalysators ($T_{Kalz.}$ = 300°C) nicht allein, wenn überhaupt, durch die verschieden große BET-Oberfläche erklärt werden (siehe Tabelle 19), da unter den genannten Bedingungen sich diese zwar in gleicher Weise wie die Aktivität änderte, jedoch nicht in dem gleichen Maße. Die Oberfläche des Fe/V-Kontaktes wurde im Gegensatz zu seiner Aktivität bei der Erhöhung der Reduktionstemperatur sogar größer.

Die beobachteten Aktivitätsdifferenzen müssen also eine andere Ursache haben, wie z.B. die unterschiedliche Phasenzusammensetzung der einzelnen Proben, die sich aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse grob gesehen aus der Höhe des jeweiligen Reduktionsgrades ergab. Bei der Betrachtung der in Tabelle 19 dargestellten Meßergebnisse unter diesem Aspekt kann man feststellen, daß keine Parallelität zwischen der Aktivität und dem Reduktionsgrad einer

Probe besteht, sondern ein anderer Zusammenhang, d.h. die Syntheseaktivität hängt wahrscheinlich im wesentlichen von dem Ausmaß des Vorliegens von Fe_3O_4 ab. Die Bildung dieses Eisenoxids sollte nach Glaser [86] in H_2 bei ca. 300°C bevorzugt und nahezu ausschließlich ablaufen. Betrug die Temperungstemperatur 300 bzw. 600°C, so wurde nach der zwölfstündigen H_2-Behandlung des Fe/Mn-Katalysators bei 300°C ein Reduktionsgrad von ≈ 85 % erreicht, der der Bildung von MnO und Fe_3O_4 entspricht. Fand die Temperung dieses Kontaktes dagegen bei 900°C statt, so war der Reduktionsgrad kleiner (73 %), d.h. aufgrund der bei dieser Kalzinierung entstandenen schwerer zu reduzierenden Mischkristalle bzw. Spinelle (siehe Abschnitt 5.1.2.) bestand der Fe/Mn-Kontakt nach der Reduktion ($T_{Red.}$ = 300°C) vermutlich aus MnO und Fe_2O_3 bzw. Fe_2MnO_4 und MnO. Die Bildung dieser Stoffe entspricht nämlich einem Umwandlungsgrad von ca. 75 %. Für die Reduktion des Fe_2O_3 zum Fe_3O_4 reichte in diesem Fall ($T_{Kalz.}$ = 900°C) also eine zwölfstündige H_2-Behandlung bei 300°C nicht aus.

Ein weiterer Gesichtspunkt ist in diesem Zusammenhang auch die Geschwindigkeit der Reduktion eines Kontaktes, die mit zunehmender Temperungstemperatur bzw. fallender Reduktionstemperatur kleiner wird und somit durch O_2-Entzug hervorgerufene aktivitätssteigernde Gitterstörungen eher erhalten bleiben, als wenn die Reduktion schnell erfolgt, was bei niedrigen Temperungs- bzw. hohen Reduktionstemperaturen der Fall ist. Wie das Beispiel der bei 900°C kalzinierten und bei 300°C reduzierten Katalysatorprobe (Fe/Mn) zeigt, sollte die Reduktion allerdings auch nicht zu langsam erfolgen, damit sie innerhalb einer vernünftigen Versuchszeit zum gewünschten Ziel führt.

Für den Fe/V-Kontakt gilt ähnliches, denn auch in diesem Fall war die Reduktionstemperatur der entscheidende Vorbehandlungsparameter. Die durch die unterschiedliche Kalzinierungstemperatur (Bildung von V_2O_4 bei $T_{Kalz.}$ = 600°C) hervorgerufene verschiedene Größe des Reduktionsgrades des

V_2O_5-Anteils war aufgrund der geringen Aktivität von V_2O_3 ohne großen Einfluß auf das Syntheseverhalten des Fe/V-Kontaktes. Entscheidend war wohl nur die Oxidationsstufe des Eisens. Dadurch, daß V_2O_5 schwerer zu reduzieren ist (höhere Reduktionstemperatur) als MnO_2, sind die unter gleichen Versuchsbedingungen erzielten Reduktionsgrade des Fe/V-Kontaktes stets kleiner als die des Fe/Mn-Katalysators. So weist z.B. die bei 300°C kalzinierte bzw. reduzierte Probe des Fe/V-Kontaktes nur einen Umwandlungsgrad von 8 % auf, der vermuten läßt, daß bei diesen Bedingungen einzig und allein Fe_3O_4 gebildet wurde.

Die bei dieser Arbeit festgestellten Aktivitätsdifferenzen beruhen wohl letztendlich auf dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der verschieden vorbehandelten und insbesondere reduzierten Katalysatorproben gegenüber Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Dies zeigt sich andeutungsweise durch die verschieden hohen Niveaus der scheinbaren Aktivierungsenergie. Eine vergleichbare Änderung dieser kinetischen Größe mit zunehmender Dauer der H_2-Behandlung eines Methanisierungskatalysators ist in den Thermogrammen von Beecroft et al. [41] zu sehen.

Der Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen, d.h. der des Anstiegs der Reduktionstemperatur, auf die Selektivität der untersuchten Katalysatorproben äußerte sich im allgemeinen durch eine Abnahme des Methans im Produktspektrum und durch eine Zunahme der Olefin/Paraffin-Verhältnisse (C_2-C_4-Kohlenwasserstoffe), die beim Fe/V-Kontakt besonders deutlich ausfiel (siehe Tabelle 19). Die vorstehende Aussage wird in ihrer Gültigkeit allerdings dadurch eingeschränkt, daß mit abnehmender Aktivität eines Katalysators die für einen festgelegten CO-Umsatz notwendige Synthesetemperatur zwangsläufig anstieg, und zwar um bis zu ca. 100°C (siehe Tabelle 17, S. 150 und vgl. Tabelle 13, S. 124). Die entsprechenden Ergebnisse von Zein El Deen et al. [64], die unter anderem die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Synthesetemperatur untersuchten, zeigen jedoch, daß

die in der vorliegenden Arbeit festgestellten Selektivitätsdifferenzen nur zum geringeren Teil auf die unterschiedlich hohen Versuchstemperaturen zurückzuführen sind und somit der (mittelbare) Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Produktverteilung signifikant war. Anhand der Produktverteilungen (relativ kleine Olefin/Paraffin-Verhältnisse) der bei 900°C getemperten Proben des Fe/Mn-Kontaktes (siehe Tabelle 19) wird offensichtlich, daß sich bei dieser hohen Kalzinierungstemperatur das K_2CO_3 des Katalysators ganz oder so doch zum größten Teil zersetzt hatte und anschließend entweder mit dem SiO_2 (Verunreinigung) reagierte oder sich verflüchtigte (siehe Abschnitt 5.1.4.). Bestätigt wird dieser Sachverhalt zudem durch die geringen Gewichtsveränderungen der Proben bei den Syntheseversuchen ($T_{Red.}$ = 500°C: Zunahme bzw. $T_{Red.}$ = 300°C: Abnahme), d.h. die an den anderen Fe/Mn-Proben aufgetretene durch K_2CO_3 geförderte [5] Abscheidung von elementarem Kohlenstoff fand hier nicht oder nur in minimalem Maße statt.

5.3.3. Einfluß der Höhe des Gesamtdrucks auf das Syntheseverhalten der beiden Mischungen und Katalysatoren

Aus den entsprechenden Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich zunächst allgemein folgern, daß bei konstantem H_2/CO-Verhältnis (2) und unveränderter Aktivität einer Probe mit steigendem Gesamtdruck die Geschwindigkeit der CO-Hydrierung zunimmt. Da für die Syntheseversuche immer ein Gasgemisch mit gleichem H_2/CO-Verhältnis (siehe Tabelle 4, S. 64) verwendet wurde, war im Rahmen dieser Arbeit primär nur die Überprüfung der Abhängigkeit der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck möglich. Um dennoch den funktionellen Zusammenhang zwischen r_{CO} und den Konzentrationen der einzelnen Reaktanden aufdecken zu können, wurde aufgrund von entsprechenden Literaturergebnissen [42, 45] angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear vom Par-

tialdruck des Wasserstoffs abhängt. Daher war es nun möglich, den Exponenten des CO-Partialdrucks zu bestimmen. Als Voraussetzung für die Ermittlung eines sinnvollen temperaturunabhängigen Wertes dieses Exponenten mußte eine Versuchsserie allerdings noch den folgenden Kriterien genügen (siehe Abschnitt 2.4.). Dies sind erstens die zeitlich konstante Aktivität der Probe und zweitens die von Versuch zu Versuch stets gleichbleibende Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese beiden Bedingungen wurden nur von 2 Syntheseserien erfüllt, und zwar von der sechsten (Fe/Mn-Katalysator) und der neunten (Fe/V-Katalysator). Innerhalb der anderen Serien schwankte bzw. änderte sich nämlich die Aktivität und/oder die scheinbare Aktivierungsenergie. Im Falle der beiden genannten Syntheseserien konnte trotz unterschiedlichem Katalysator für den CO-Exponenten (m) jeweils ein Wert von ca. -0,5 bestimmt werden. Dieses Ergebnis stimmt exakt mit dem von Yang et al. [45] überein (Kobaltkatalysator). Die von Dry et al. [42] festgestellte alleinige und lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit der CO-Hydrierung vom H_2-Partialdruck ist dagegen unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht zutreffend. Die Werte von Zein El Deen et al. [16] für den CO-Exponenten, nämlich m = -0,22 ($T_{Red.}$ = 300°C) bzw. m = 0,04 ($T_{Red.}$ = 500°C), stimmen beide nicht mit dem Resultat dieser Arbeit (-0,5) überein. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die beiden besagten Kriterien auch bei den Messungen der oben zitierten Autoren erfüllt waren. Wie bereits in Abschnitt 1.2.3. erwähnt, wird in neueren Arbeiten auf diesem Gebiet [43, 44] dazu übergegangen, die CO-Hydrierung durch die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Syntheseprodukte kinetisch zu beschreiben. Diese Publikationen bieten daher keine Vergleichsmöglichkeiten für die Ergebnisse dieser Arbeit.

Über die Beeinflussung der Selektivität der beiden Katalysatoren durch den Druck des Synthesegases (siehe Tabellen 15 und 17, S. 136 und 150) läßt sich schließlich zusammenfassend folgendes sagen. Mit steigendem Gesamtdruck nahm der

Methananteil an der Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe zu und sämtliche Olefin/Paraffin-Verhältnisse wurden kleiner. Allerdings gab es vor allem beim Fe/V-Katalysator bezüglich der vorstehenden Verallgemeinerungen einige Ausnahmen bzw. der Einfluß des Drucks auf die Selektivität war nicht sehr ausgeprägt. Prinzipiell werden diese Aussagen durch die Ergebnisse von Zein El Deen et al. [16] und Gantz [43] bestätigt, wobei letzterer herausfand, daß sich die Abhängigkeit des Olefin/Paraffin-Verhältnisses vom H_2-Partialdruck durch den Ausdruck $1/\sqrt{P_{H_2}}$ beschreiben läßt.

5.4. Schlußfolgerungen für die Vorbehandlung von oxidischen Katalysatorvorläufern im Hinblick auf ihr Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten während der FT-Synthese

In diesem Abschnitt werden die Schlußfolgerungen aus allen bisherigen Resultaten dieser Arbeit gezogen, und zwar im Hinblick auf die Auswahl von geeigneten Vorbehandlungsbedingungen für die beiden Kontakte zur Erzielung des gewünschten Syntheseverhaltens. Die nachfolgenden vergleichenden Betrachtungen erfolgen unter zwei Gesichtspunkten nämlich Aktivität und Selektivität.

Was das relative Verhältnis und die absolute Größe der minimalen und maximalen Aktivität anbetrifft, so unterscheiden sich die beiden eisenhaltigen FT-Katalysatoren hierin nur unwesentlich voneinander (siehe Tabelle 19). Anders verhält es sich dagegen mit der zeitlichen Stabilität der Aktivität der Kontakte. Der in dieser Hinsicht stabilere ist der Fe/V-Katalysator (siehe Abschnitt 4.3.3.). Betrachtet man nun die einzelnen Vorbehandlungsbedingungen, so kann man feststellen, daß bis auf eine Ausnahme (siehe Tabelle 19) die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 auf 500°C zu einer Herabsetzung der Aktivität der Katalysatoren führte. Als Reduktionsmittel wurde in der Regel reiner Wasserstoff verwendet, da an eisenhaltigen Katalysatoren,

besonders wenn sie mit K_2CO_3 dotiert sind, in Kohlenmonoxid die Boudouard-Reaktion abläuft (Fe/Mn-Mischung I: $T_{Start} \approx 370^{\circ}C$). Die Höhe der Temperungstemperatur hatte bei den beiden Katalysatoren einen unterschiedlichen Einfluß auf deren Aktivität. So führte eine Erhöhung derselben von 300 auf 600°C bei fester Reduktionstemperatur (300 bzw. 500°C) beim Fe/V-Kontakt zu einer Aktivitätszunahme (Bildung von V_2O_3 aus V_2O_4) während für den Fe/Mn-Katalysator genau das Gegenteil (Sinterung) zutraf (siehe Tabelle 19). Der aktivste Fe/V-Kontakt war bzw. ist der, der bei 600°C getempert und bei 300°C reduziert worden war. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 600 auf 900°C führte beim Fe/Mn-Kontakt zu einer Umkehr der Wirkung der Höhe der Reduktionstemperatur, so daß in diesem Fall die bei 500°C reduzierte Probe aktiver war als die bei 300°C reduzierte. Der aktivste Fe/Mn-Katalysator, d.h. der mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit (T = 250°C), war bzw. ist die bei 300°C kalzinierte bzw. reduzierte Probe. Schließlich bleibt noch anzumerken, daß eine langsame Reduktion (möglichst niedrige Temperatur bei der H_2-Behandlung) stets zu einer größeren katalytischen Aktivität (Gitterstörungen) führt als eine schnelle. Offen ist nur noch die Frage nach der optimalen Behandlungsdauer.

Was die Selektivität der FT-Kontakte anbetrifft, so ist ein möglichst hoher Olefingehalt und ein möglichst geringer Methananteil der Syntheseprodukte das zur Zeit angestrebte Ziel. Zur Erreichung des letzteren führt, wie in Abschnitt 5.3.2. beschrieben eine höhere Reduktionstemperatur (besonders im Falle des Fe/V-Kontaktes), die allerdings die Aktivität der Katalysatoren in der Regel deutlich vermindert, und damit für die Erzeugung einer festgelegten Produktmenge eine höhere Synthesetemperatur erforderlich macht, deren Einfluß auf die Produktverteilung jedoch verhältnismäßig klein ist [64]. Der Einfluß der Kalzinierungstemperatur auf die Produktverteilung ist nicht allzu groß und macht sich erst deutlich bemerkbar, wenn diese Temperatur bei 900°C liegt, denn aufgrund des dabei auftreten-

den Verlustes an K_2CO_3 sinken die Olefin/Paraffin-Verhältnisse merklich ab.

5.5. Vor- und Nachteile der Differentialthermoanalyse als Bestimmungsmethode für die Aktivität von Katalysatoren

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2. erwähnt, ist die Verwendung der DTA [28, 29] bzw. der DSC [41] als Untersuchungsmethode für das thermische Verhalten von FT-Kontakten bei ihrer Vorbehandlung sowie für die CO-Hydrierung selbst prinzipiell nicht neu. Doch stellt die in Abschnitt 3.1. beschriebene und hier verwendete Versuchsanordnung einen klaren technischen und methodischen Fortschritt gegenüber dem diesbezüglichen derzeitigen Kenntnisstand der Literatur dar, und zwar weil zum ersten Mal:

- mittels DSC die Aktivität von potentiellen FT-Kontakten in Synthesegas unter erhöhtem Druck bestimmt wurde,
- eine DSC-Zelle als mikrokatalytischer Reaktor mit differentiellem Charakter für die Untersuchung der formalen Kinetik der FT-Synthese eingesetzt wurde, unter besonderer Berücksichtigung der Konstanthaltung der Reaktandenkonzentrationen beim temperaturprogrammierten Aufheizen,
- nicht nur linear aufgeheizt, sondern die Zelle danach auch isotherm betrieben wurde,
- ein spezielles Auswerteprogramm für die schnelle und zuverlässige Bestimmung der kinetischen Parameter (z.B. E_a) entwickelt wurde.

Die Eignung dieser differentialthermoanalytischen Versuchsanlage für Aktivitätstests von Katalysatoren wird besonders deutlich durch die relativ gute Übereinstimmung der von ihr gelieferten diesbezüglichen Ergebnisse mit Literaturdaten von entsprechenden Versuchen in herkömmlichen Laborreaktoren

sowie durch die Erzielung von vergleichbaren Resultaten (ca. ± 10 %) bei der Berechnung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit über die gebildete Reaktionswärme bzw. über die Menge der erzeugten Produkte. Im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden für die Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren bietet die DSC außerdem noch folgende allgemeine Vorteile:

- Benutzung einer geringen Probenmenge und daher nur ein geringer T-Gradient in der Probe,
- Möglichkeit des Einsatzes von Pulver, wodurch ein besserer Kontakt zwischen Probe und Zellatmosphäre gegeben ist,
- kein P-Gradient in der Meßzelle,
- Verwendung geringerer Gasströme,
- Ermittlung der Temperaturabhängigkeit einer Reaktion in nur einem TPA-Versuch,
- stetige Erfassung und Kontrolle der Aktivität einer Probe unter sich ändernden Bedingungen.

Nachteile:

- Notwendigkeit der Verwendung von hochreinen Gasen bzw. Gemischen davon, um eine Vergiftung des zu untersuchenden Katalysators zu vermeiden,
- Erzielung von geringen Umsätzen und folglich auch kleinen Produktkonzentrationen, deren gaschromatographische Bestimmung nicht einfach ist,
- Herrschen anderer Gasströmungsverhältnisse als in einem herkömmlichen Laborreaktor.

6. Anhang

6.1. Literaturverzeichnis

1. F. Fischer, H. Tropsch
Ber. Deut. Chem. Ges. 1926, 59, 830

2. B. Büssemeier, C. D. Frohning, B. Cornils
Hydrocarbon Process. 1976, 55(11), 105 - 12

3. M. Baerns
private Mitteilung, Quelle: FT Kolloquium, KFA Jülich, 1978

4. R. Kühn, M. Elstner
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem. 1977, 30(3), 117 - 22

5. M. E. Dry
Energiespektrum 1977, 1(10), 298 - 304

6. J. Gaube, G. Hochstadt
Chem. Ing. Tech. 1978, 50(8), 627

7. D. Kitzelmann, W. Vielstich, T. Dittrich
Chem. Ing. Tech. 1977, 49, 463 - 8

8. H. Hammer, D. Bittner
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem. 1978, 31(8), 369

9. H. Hammer, G. Friederichs
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem. 1978, 31(8), 370

10. H. Kölbel, K. D. Tillmetz
DOS 2507647 (1975)

11. B. Büssemeier, C. D. Frohning, G. Horn, W. Kluy
DOS 2518964 (1975)

12. M. A. Vannice
J. Catal. 1975, 37, 449 - 61 und 462 - 73

13. W. Rähse, J. Heil, M. Ralek
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem. 1978, 31(8), 356 - 9

14. R. B. Anderson
"Catalysis" (P.H. Emmett, Hg.), Vol. IV, S. 119
Reinhold, New York (1956)

15. W. Bresser
Diplomarbeit ("Untersuchungen zur Beeinflussung der Katalysatorporengröße und der Produktverteilung bei der Kohlenmonoxidhydrierung durch thermische und chemische Vorbehandlung des Katalysators"), Ruhr-Universität Bochum, 1976

16. A. Zein El Deen, J. Jacobs, M. Baerns
ACS Symp. Ser. 1978, 65, 26 -36

17. G. Lohrengel, M. R. Dass, M. Baerns
"Preparation of Catalysts II", Elsevier, Amsterdam (1979)

18. M. A. Vannice
J. Catal. 1977, 50(2), 228 - 36

19. S. K. Bhattacharyya, N. C. Datta
J. Therm. Anal. 1969, 1, 75 - 96

20. D. Dollimore, K. H. Tonge
Therm. Anal., Proc. Int. Conf., 3rd 1971 (Pub. 1972).
2, 91 - 103

21. T. Matsushima, W. J. Thoburn
Can. J. Chem. 1965, 43, 1723 - 8

22. J. L. Hitchcock, P. F. Pelter
Therm. Anal., Proc. Int. Conf. 4th 1974 (Pub. 1975).
1, 979 - 89

23. J. Pâris, A. Rousset, F.Chassagneux
Prog. Vac. Microbalance Tech. 1975, 3, 416 - 23

24. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt
J. Catal. 1980, 61, 242 - 55

25. W. M. Keely
J. Chem. Eng. Data 1965, 10(2), 186 - 8

26. W.-D. Emmerich, K. Bayreuther
Therm. Anal., Proc. Int. Conf. 4th 1974 (Pub. 1975).
3, 1017 - 27

27. Sian-Tjhen Soei
Diplomarbeit ("Untersuchung der Phasenumwandlungen an Mangan-Eisen-Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese"), TU Berlin, 1978

28. S. Kodama
Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn). 1930, 12(221), 193 - 204

29. M. Novohradsky
Proc. Symp. Chem. Oil Coal 1969 (Pub. 1972), 221 - 9

30. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt
J. Catal. 1980, 63, 404 - 14

31. D. J. Hucknall, C. F. Cullis
J. Therm. Anal. 1978, 13(1), 15 - 32

32. R. C. Weast (Hg.)
"Handbook of Chemistry and Physics"
CRC-Press, Cleveland/Ohio (1974)

33. G. C. Bond, J. B. P. Tripathi
J. Chem. Soc. Faraday I 1976, 72(4), 933 - 41

34. S. Gál
Therm. Anal., Proc. Int. Conf., 3rd 1971 (Pub. 1972), 2, 559 - 72

35. A. Reismann
Anal. Chem. 1960, 32, 1566 - 74

36. M. Landau, A. Molyneux
"Differential Thermal Analysis" (R. C. McKenzie, Hg.)
Vol. II, S. 299 - 339
Academic Press, New York (1972)

37. S. K. Bhattacharyya, G. Srinivasan, N. D. Ganguly
J. Indian Chem. Soc. 1964, 41(4), 233 - 42

38. B. Wedding, R. J. Farrauto
Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 1974, 13(1), 45 - 7

39. J. Barcicki, A. Wojnowski, J. Chmiel
Environ. Prot. Eng. 1977, 3(1/2), 103 - 13

40. S. Kodama
Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn). 1930, 12(222), 205 - 10

41. T. Beecroft, A. W. Miller, J. R. H. Ross
J. Catal. 1975, 40, 281 - 5

42. M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff
J. Catal. 1972, 25, 99 - 104

43. U. Gantz
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980

44. G. Bub, M. Baerns, B. Büssemeier, C. D. Frohning
Chem. Eng. Sci. 1980, 35(1,2), 348 - 55

45. C.-H. Yang, F. E. Massoth, A. G. Oblad
Adv. Chem. Ser. 1978 (Pub. 1979). 178, 35 - 46

46. H. Le Chatelier
Z. Phys. Chem. 1887, 1, 396 - 402

47. H. Le Chatelier
Bull. Soc. Franc. Minéralog. 1887, 10, 204 - 11

48. D. M. Speros, R. L. Woodhouse
J. Phys. Chem. 1963, 67, 2164 - 8

49. W. Kunze
Chem.-Tech. (Heidelberg) 1976, 5(8), 321 - 5

50. E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner
Anal. Chem. 1964, 36, 1233 - 8

51. D. E. Rogers
J. Therm. Anal. 1975, 8(1), 195 - 6

52. S. L. Boersma
J. Amer. Ceram. Soc. 1955, 38, 281 - 4

53. R. A. Baxter
"Thermal Analysis" (R. F. Schwenker, P. D. Garn; Hg.)
Vol. I, S. 65 - 84
Academic Press, New York (1969)

54. G. Willmann
Fresenius' Z. Anal. Chem. 1974, 269(4), 257 - 9

55. H. E. Kissinger
Anal. Chem. 1957, 29, 1702 - 6

56. M. J. Richardson, N. G. Savill
Thermochim. Acta 1975, 12, 221 - 6

57. D. C. Ginnings, G. T. Furukawa
J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 522 - 7

58. D. A. Ditmars, T. B. Douglas
J. Res. Nat. Bur. Stand. 1971, 75 A(5), 401 - 20

59. G. W. Miller, J. L. Wood
J. Therm. Anal. 1970, 2, 71 - 4

60. R. M. Mc Intosh, A. Turnock, F. W. Wilburn
Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 1974, 73(4), 117 - 23

61. A. Anderlohr, K. Hedden
Chem. Ing. Tech. 1979, 51(8), 811

62. D. W. Johnson, P. K. Gallagher
Thermochim. Acta 1973, 7, 303 - 9

63. G. A. Mills, F. W. Steffgen
Cat. Rev. 1974, 8, 159 - 210

64. A. Zein El Deen, J. Jacobs, M. Baerns
German Chem. Eng. 1979, 3(3), 139 - 46

65. D. Carpenter, W. W. Wendlandt
Thermochim. Acta 1974, 8, 3 - 13

66. I. Porubszky, L. Füstöss, G. Nemeshegyi
Therm. Anal., Proc. Int. Conf., 4th 1974 (Pub. 1975),
3, 893 - 903

67. J. Topping
"Fehlerrechnung", Physik Verlag, Weinheim (1975)

68. H. E. Atwood, C. O. Bennett
Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 1979, 18, 163

69. G. Lohrengel
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980

70. Instruction Manual, 990 Thermal Analyser and Modules

71. C. D. Frohning
private Mitteilung

72. R. Psaro, A. Fusi, R. Ugo, J. M. Basset, A. K. Smith, F. Hugues
J. Mol. Catal. 1980, 7, 511 - 22

73. P. Emmett, S. Brunnauer
J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1553

74. R. B. Anderson
"Experimental Methods in Catalytic Research",
Academic Press, New York - London (1968), S. 44 - 99

75. S. J. Gregg, K. S. W. Sing
"Adsorption, Surface Area and Porosity",
Academic Press, London - New York (1967)

76. A. Muan, S. Somiya
Am. J. Sci. 1962, 260, 230 - 40

77. H. Kedesdy, A. Tauber
J. Am. Ceram. Soc. 1956, 39, 425

78. H. Schmalzried, A. Navrotsky
"Festkörperthermodynamik"
Verlag Chemie, Weinheim (1975), S.124 - 49

79. K. S. De, K. Gadgil
Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Parta 41A (1975), 107 - 16

80. M. Wakihara, T. Katsura
Bull. Chem. Soc. Jpn 1971, 44, 3043 - 6

81. J. P. Reymond, P. Mériaudeau, B. Pommier, C. O. Bennett
J. Catal. 1980, 64, 163 - 72

82. R. Schenck, T. Dingmann
Z. Anorg. Allg. Chem. 1927, 166, 113 - 54

83. F. Kanz, E. Scheil
Arch. Eisenhüttenw. 1938/39, 12, 481 - 4

84. G. E. Batley, A. Ekstrom, D. A. Johnson
J. Catal. 1974, 34, 368 - 75

85. U. Colombo, E. Gazzarrini, G. Lanzavecchia
Mater. Sci. Eng. 1967, 2, 125 - 35

86. F. Glaser
Z. Anorg. Chem. 1903, 36, 1 - 35

87. N. I. Il'chenko
Russ. Chem. Rev. 1972, 41(1), 47 - 53

88. N. Hübert
Diplomarbeit ("Charakterisierung desaktivierter Katalysatoren aus der Fischer-Tropsch-Synthese"), Ruhr-Universität Bochum, 1978

89. H. Ulich, H. Siemonsen
Arch. Eisenhüttenw. 1940, 14, 27 - 34

90. H. E. Barner, C. L. Mantell
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1968, 7, 285 - 94

91. T. J. De Bruijn, T. H. Soeravidjaja, W. A. De Jong, P. J. van den Berg
Chem. Eng. Sci. 1980, 35, 1591 - 600

92. H. v. Wartenberg, J. Broy, R. Reinicke
Z. Elektrochem. 1923, 29, 214 - 7

93. K. Tarama, S. Teranishi, T. Miyazaki
Kogyo Kagaku Zasski 1952, 55, 68 - 71

94. N. P. Allen, O. Kubaschewski, O. v. Goldbeck
J. Electrochem. Soc. 1951, 98, 417 - 24

95. M. Grunze, W. Hirschwald, S. Krebs
Z. Phys. Chem. N. F. 1976, 102, 57 - 72

96. C. D. Chang, W. H. Lang
U.S. Patent 4.177.202 Dec. 4, 1979

6.2. Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A	(cm^2)	Peakfläche (DSC)
B	(min/cm)	Zeiteinheit (xyy'-Schreiber)
c_p	(mJ/mg·grd)	Wärmekapazität
DSC		Differential Scanning Calorimetry
DTA		Differentialthermoanalyse
DTG		Derivative Thermogravimetrie
E	(-)	Eichfaktor der DSC-Zelle
E_a	(kJ/mol)	scheinbare Aktivierungsenergie
EGA		Evolved Gas Analysis
F	(mV/cm)	Umrechnungsfaktor (DSC)
ΔH_m	(kJ/mol)	molare Reaktionsenthalpie
Hr	(grd/min)	Heizgeschwindigkeit (DSC)
k		Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_o	(mol/h·g·bar)	praeexponentieller Faktor
lnK	(-)	Achsenabschnitt (Dimension von K: kJ/h·g)
m	(mg),(g)	Probenmasse
m	(-)	Exponent des CO-Partialdrucks
Ma.%		Massenprozent (Feststoffmischungen)
n	(-)	Exponent des H_2-Partialdrucks
$\dot{n}$	(mol/h·g)	Molenstrom, bezogen auf die Katalysatormasse
O_p	(m^2)	Oberfläche von Poren aus einem bestimmten Radienbereich
P	(bar)	Gesamtdruck
p_i	(bar)	Partialdruck der Komponente i
P_S	(Torr)	Sättigungsdruck
$\dot{Q}$	(J/h)	Wärmebildungsgeschwindigkeit (DSC)
Δq_S	((mJ/sec)/cm)	Einheit der Y'-Achse (xyy'-Schreiber)
R	(kJ/mol·grd)	allgemeine Gaskonstante
r_i	(mol/h·g)	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i, bezogen auf die Katalysatormasse
r_p	(nm)	Porenradius
S_{BET}	(m^2/g)	Porenoberfläche, ermittelt durch Stickstoffadsorption bei -196°C, bezogen auf die Probenmasse

Sml		Standard ml, d.h. ml bei 20°C und 1 bar
T	(K),(°C)	Temperatur
TG		Thermogravimetrie
TPA		temperaturprogrammiertes Aufheizen
TPC		temperaturprogrammierte Carbidierung
TPR		temperaturprogrammierte Reduktion
U_i	(%)	Umsatz der Komponente i
$\dot{V}$	(Sml/min)	Volumenstrom bei 1 bar und 20°C
V_m	(cm^3/mol)	Molvolumen
V_P	(cm^3)	Volumen von Poren aus einem bestimmten Radienbereich
W	(grd)	Kontaktwinkel
ΔY	(cm)	Abstand zwischen Meßkurve und Basislinie (DSC)
$\Delta Y_{\dot{q}}$	(mV)	Abweichung der Reaktionskurve von der Basislinie (DSC)
Y',T	(mV)	Bezeichnungen der Ausgangssignale des Thermal Analysers (T ≙ Probentemperatur und Y' ≙ differentieller Wärmefluß)
σ	(dyn/cm)	Oberflächenspannung

6.3. Ableitung eines mathematischen Ausdrucks für das Antwortverhalten der benutzten DSC-Zelle

Die wesentlichsten Teile der DSC-Zelle von Du Pont (siehe Abbildung 19) sind:

- eine Probe (Referenz) bei der Temperatur T_S (T_R)
- der Probenbehälter (Referenzbehälter) bei der Temperatur T_{SH} (T_{RH})
- und eine programmierbare Wärmequelle bei der Temperatur T_B.

Abhängig von den jeweiligen Temperaturverhältnissen und thermischen Widerständen (R_C und R_D) fließt nun mit einer Geschwindigkeit di/dt Wärme zwischen den obigen Positionen [53]. Die Probe (Referenz) und ihr Behälter besitzen dabei die Wärmekapazität C_S (C_R). Unter Zugrundelegung der folgenden vereinfachenden Annahmen, daß

- das Kalorimeter symmetrisch aufgebaut ist,
- alle thermischen Widerstände (R_C, R_D) auf der Probenseite bei jeder beliebigen Temperatur genauso groß sind wie die entsprechenden auf der Referenzseite,
- die Probe, die Referenzsubstanz und ihre Behälter keinen Temperaturgradienten aufweisen,
- der Wärmeaustausch zwischen Probe- und Vergleichssubstanz vernachlässigbar ist,

kann nach Baxter [53] das Antwortverhalten des Kalorimeters mit Hilfe von Wärmebilanzgleichungen und dem thermischen Ohmschen Gesetz beschrieben werden.

Wenn man annimmt, daß eine Probe eine exotherme Umwandlung erfährt, bei der Wärme mit einer Geschwindigkeit dH/dt frei wird, dann lauten die zutreffenden Wärmeflußgleichungen:

(A1) $$\frac{di_S}{dt} = \frac{T_{SH} - T_B}{R_D} = \frac{T_S - T_B}{R_C + R_D}$$

(A2) $$\frac{di_R}{dt} = \frac{T_{RH} - T_B}{R_D} = \frac{T_R - T_B}{R_C + R_D}$$

(A3) $$0 = \frac{C_R dT_R}{dt} + \frac{di_R}{dt}$$

(A4) $$\frac{dH}{dt} = \frac{C_S dT_S}{dt} + \frac{di_S}{dt}$$

Gleichung (A4) sagt aus, daß die Reaktionswärme zum einen eine Erhöhung der Probentemperatur bewirken und zum anderen an die Umgebung abgeführt werden kann.

Setzt man Gleichung (A2) in (A3) ein und Gleichung (A1) in (A4), so ergeben sich die Beziehungen

(A5) $$0 = \frac{C_R dT_R}{dt} + \frac{T_R - T_B}{R_C + R_D}$$

und

(A6) $$\frac{dH}{dt} = \frac{C_S dT_S}{dt} + \frac{T_S - T_B}{R_C + R_D}$$

Zieht man nun die Gleichung für die Referenzseite (A5) von der Gleichung für die Probenseite (A6) ab, so erhält man

(A7) $$\frac{dH}{dt} = \frac{T_S - T_R}{R_C + R_D} + \frac{C_S dT_S}{dt} - \frac{C_R dT_R}{dt}$$

(A8) $$\frac{dT_S}{dt} - \frac{dT_R}{dt} = \frac{d}{dt}(T_S - T_R)$$

Löst man Gleichung (A8) nach dT_S/dt auf und setzt den gewonnenen Ausdruck in (A7) ein, dann folgt daraus

$$(A9) \qquad \frac{dH}{dt} = \frac{T_S - T_R}{R_C + R_D} + (C_S - C_R)\frac{dT_R}{dt} + \frac{C_S d(T_S - T_R)}{dt}$$

Da die gemessene Größe die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen den beiden Behältern und nicht diejenige zwischen Probe- und Vergleichssubstanz selbst ist, kann diese Gleichung durch die Beziehungen in (A1) und (A2) modifiziert werden

$$(A10) \qquad \Delta T \equiv T_{SH} - T_{RH} = \frac{R_D}{R_D + R_C}(T_S - T_R)$$

Durch die Kombination von Gleichung (A9) mit (A10) wird nun der endgültige Ausdruck (A11) erhalten

$$(A11) \qquad \frac{dH}{dt} = \frac{T_{SH} - T_{RH}}{R_D} + (C_S - C_R)\frac{dT_R}{dt} + \frac{R_D + R_C}{R_D}\frac{C_S d(T_{SH} - T_{RH})}{dt}$$

Die vorstehende Gleichung zeigt, daß die Wärmebildungsgeschwindigkeit aus drei Teilen besteht (siehe Abbildung 20), nämlich:

1. dem der Differenz der beiden Wärmeflüsse (Probe- bzw. Referenzseite) proportionalen Quotienten aus der eigentlichen Meßgröße und einer Konstanten (R_D),
2. einem Term, der von der Wärmekapazität der Probe (Referenz) und der Aufheizgeschwindigkeit abhängt (dT_R/dt),
3. einem Ausdruck, der eine Zeitkonstante ($(R_D + R_C)/R_D$) und die Veränderung des Meßsignals ($T_{SH} - T_{RH}$) mit der Zeit enthält.

Außerdem ist es ganz praktisch, für die Differenz der beiden Wärmeflüsse zwischen Heizblock und Probe bzw. Referenz eine Größe $\Delta\dot{q}$ zu definieren

$$\Delta\dot{q} = \frac{di_S}{dt} - \frac{di_R}{dt} \tag{A12}$$

Ersetzt man den jeweiligen Wärmestrom durch den entsprechenden "Temperaturwert" aus Gleichung (A1) bzw. (A2), so erhält man

$$\Delta\dot{q} = \frac{T_{SH} - T_{RH}}{R_D} = \frac{\Delta T}{R_D} \tag{A13}$$

Der mit den Thermoelementen gemessene Temperaturunterschied ist also direkt proportional zur Differenz der beiden Wärmeflüsse.

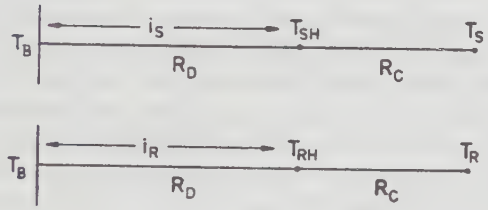


Abbildung 19: Schema des Wärmetransports in der DSC-Zelle [53]

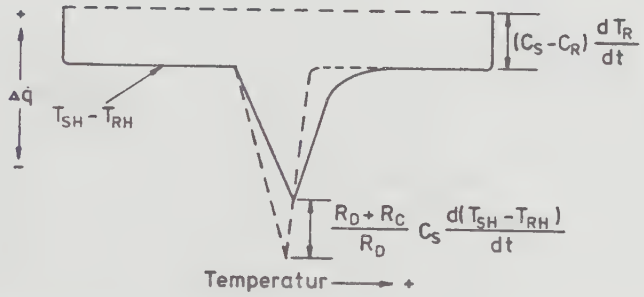


Abbildung 20: Ideales Thermogramm [53]

6.4. Ermittlung eines Näherungswertes für die molare Reaktionsenthalpie der CO-Hydrierung

Die (molare) Reaktionsenthalpie der exothermen CO-Hydrierung ist nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch von der Produktverteilung. Da einerseits die Berechnung eines genauen Enthalpiewertes recht aufwendig ist und nur für bestimmte Bedingungen gilt bzw. andererseits die Temperaturabhängigkeit nicht groß [63] und die Veränderung des Produktspektrums mit der Temperatur nicht von wesentlicher Art ist [64], wird hier mit einem Näherungswert gearbeitet, der auf der Grundlage der folgenden Gleichungen bzw. Reaktionsenthalpien ($T = 227^{\circ}C$) [2, 63] ermittelt wurde. In diesem Zusammenhang wurde außerdem vereinfachend angenommen, daß die aus vielen Einzelreaktionen bestehende CO-Hydrierung [43, 44] näherungsweise durch eine Kombination der nachfolgend aufgeführten Reaktionsgleichungen beschrieben werden kann, und zwar im Hinblick auf die umgesetzte Wärme.

$$2\,CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \Delta H_{m,CO} = 127\ kJ/mol \qquad (1)$$

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{m,CO} = 215\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$2\,CO + H_2 \rightarrow \underset{\text{(n-Hexan)}}{-CH_2-} + CO_2 \qquad \Delta H_{m,CO} = 103\ kJ/mol \qquad (3)$$

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow \underset{\text{(n-Hexan)}}{-CH_2-} + H_2O \qquad \Delta H_{m,CO} = 142\ kJ/mol \qquad (4)$$

$$2\,CO \rightarrow CO_2 + C \qquad \Delta H_{m,CO} = 87\ kJ/mol \qquad (5)$$

Ausgehend von den Analysenergebnissen einer Synthese wurde ein Näherungswert für die (molare) Reaktionsenthalpie der CO-Hydrierung im einzelnen wie folgt bestimmt. Durch Vergleich der CO_2-Konzentration mit der Summe aller Kohlenwasserstoffkonzentrationen (Berechnungseinheit = C-Atome) ergeben sich die relativen Anteile der Reaktionsgleichungspaare bzw. der entsprechenden Enthalpiewertepaare (1) + (3) und (2) + (4) an der Ge-

samtreaktion bzw. Gesamtenthalpie. Gleichung (5) bzw. die dazugehörige Reaktionsenthalpie gewinnt erst Bedeutung, wenn die Menge an CO_2 die an Kohlenwasserstoffen (Berechnungsgrundlage = C-Atome) übertrifft. Der Anteil dieser Reaktion(senthalpie) wird bestimmt durch den "Überschuß" an CO_2. Das anteilmäßige Verhältnis der Reaktion(senthalpie) (1) zu der Reaktion (senthalpie) (3) bzw. dasjenige der Reaktion(senthalpie) (2) zu der Reaktion(senthalpie) (4) wird durch das Verhältnis der Methankonzentration zur Summe der restlichen Kohlenwasserstoffe (Berechnungsgrundlage = C-Atome) festgelegt. Die Aufsummierung der maximal fünf Einzelwerte ergibt dann die für die Berechnung von r_{CO} aus $\dot{\Delta q}$ benötigte Gesamtenthalpie der CO-Hydrierung.

6.5. Meß- und Auswerteprogramm

6.5.1. Ableitung der Gleichung für die Auswertung der Meßwerte durch den Rechner

Für die Bestimmung der Wärmebildungsgeschwindigkeit ist die Kenntnis der Basislinie, d.h. der DSC-Kurve ohne Einfluß der Reaktion, von äußerster Wichtigkeit. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors (E) und der Wärmekapazität (c_p), sowie einer gewissen Drift, ist die Basislinie keine Parallele zur waagerechten Nullinie und kann auch durch Verstellen des "Baseline slope" nicht dazu gemacht werden. Darum ist es notwendig, daß der Rechner sich die Basislinie selbst berechnet. Die dafür nötigen Parameter bestimmt man auf folgende Weise. Vor oder nach der Synthese wird die "Pseudo-Wärmekapazität" des jeweiligen Katalysators in dynamischer Argon-Atmosphäre nach Gleichung (2) (siehe Abschnitt 2.3., S. 44) für drei Temperaturen (157, 232 und 417°C) berechnet. Die Bezeichnung "Pseudo-Wärmekapazität" deshalb, weil hier für die Bestimmung des Abstandes (ΔY) als Bezugslinie nicht die Kurve für leere Pfännchen, sondern die Extrapolation der waagerechten isothermen Basislinie verwendet wird. Somit werden alle temperaturabhängigen Einflüsse auf die Basislinie berücksichtigt. Aus den ersten beiden Werten der "Pseudo-Wärmekapazität" und den Δc_p-Werten/°C aus den beiden Bereichen (lineare Interpolation) erhält der Rechner bei den Synthesen mit Hilfe von Gleichung (2) (siehe Abschnitt 2.3.) die Größe ΔY. Um die Auswirkungen eines möglichen Fehlers (z.B. C_p-Veränderungen durch C-Abscheidung) bei der Bestimmung von ΔY auf die nachfolgenden Berechnungen zu vermindern, wurde die Aufheizgeschwindigkeit (Hr) so klein wie möglich gehalten (2°C/min), denn ΔY ist proportional Hr. Da zudem der Einfluß von ΔY bzw. von Ungenauigkeiten bei seiner Bestimmung mit Fortschreiten der Reaktion abnimmt, wurde für die Berechnung von ΔY der Wert für Hr zu Beginn der Reaktion benutzt. Die Größe der Aufheizgeschwindigkeit ist nach un-

ten durch die vertretbare Versuchsdauer und die Zeitachse des Schreibers begrenzt.

Die tatsächliche Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionswärme folgt aus Gleichung (A14) und (A15) und ist in Abbildung 21 dargestellt.

(A14) $\quad Y' - \text{Offset} + \Delta Y = \Delta Y_{\dot{q}}$

(A15) $\quad \frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{m} = \frac{\Delta Y_{\dot{q}} \cdot E \cdot \Delta q_S \cdot 3600}{m \cdot F} \triangleq d\dot{H}$

Y' = ursprünglicher Meßwert in mV; Offset = isotherme Basislinie zu Beginn des Versuchs in mV; $\Delta Y_{\dot{q}}$ = Abweichung von der Basislinie durch Reaktion in mV; F = Umrechnungsfaktor mV/cm; E = Mittelwert des Eichfaktors im untersuchten Temperaturbereich

Aus Gleichung (A14) ergibt sich, daß $\Delta Y_{\dot{q}} = 0$ ist, solange keine Reaktion auftritt. Für die Ermittlung der kinetischen Konstanten muß $\Delta Y_{\dot{q}}$ eine Mindestgröße haben; andernfalls wird der mögliche Fehler (z.B. das Rauschen des Verstärkers) zu groß. Eine maximale Fehlergrenze von ± 10 % setzt eine Mindestabweichung von 2 mV voraus.

Das Protokoll der Auswertung umfaßt neben den eingegebenen Parametern eine Auflistung der Werte für $\Delta\dot{q}/m$ mit den dazugehörigen Temperaturen. Den Abschluß bilden die Wertepaare $\ln(\Delta\dot{q}/m)$ bzw. 1/T und die Ergebnisse ihrer Regressionsanalyse (linear), d.h. der Regressionskoeffizient, der Achsenabschnitt (ln K) und die Steigung bzw. die scheinbare Aktivierungsenergie. Die Fehlergrenzen der kinetischen Konstanten werden nach einer Formel von Topping [67] berechnet. Dabei wird angenommen, daß der Fehler bei den x-Werten (1/T) sehr klein ist gegenüber dem der y-Werte ($\ln(\Delta\dot{q}/m)$). Diese Voraussetzung kann als erfüllt angesehen werden, da im Bereich der Synthese die Temperatur auf ± 0,2°C (relativ) genau bestimmt werden kann, solange die Datenübertragung durch

6.5.2. Programmbeschreibung

Das nachfolgend näher beschriebene BASEX-Programm hat, wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt 2.4.), die Aufgabe, die verstärkten Thermospannungen T und Y' des Thermischen Analysators zu erfassen, zu speichern und auszuwerten. Als Ergebnisse werden geliefert:

die $d\dot{H}$-Werte ($\Delta\dot{q}/m$), T, 1/T, ln K, die einzelnen und die mittlere Aktivierungsenergie, sowie die Standardfehler der kinetischen Konstanten.

Das Programm besteht aus 8 Teilen:		
dem Startprogramm	AKTIV1	
und dem Auswerteprogramm	AKTIV2	
mit den Segmenten	AK2A	
	AK2B	
	AK2C	
	AK2D	
	AK2E	
	AK2F	
sowie den System-Segmenten	PLOT	(Gerade von P(X1,Y1) nach P(X2,Y2)
	ACHS	(Achsen mit Beschriftung)
	MPKT	(Graphik-Symbol an der Stelle P(X,Y)

Das Zerlegen des Programmes in Teilprogramme und Segmente wurde durch den geringen Umfang des Arbeitsspeicherbereiches (ca. 7 kbyte) erforderlich. Um dem Benutzer das Hantieren mit einer großen Anzahl von Programmen zu erleichtern, wird hier mit einem Startprogramm gearbeitet, welches je nach Anwendung das erforderliche Programm mit seinen Segmenten vom externen Massenspeicher lädt und startet. Somit arbeitet der Benutzer nur mit einem einzigen Programm: AKTIV1.

Das Startprogramm AKTIV1 hat folgende Aufgaben:

1. im Fall "Messen"
   anlegen einer Datendatei DAKTIn (n = 0...9) und Mitteilung darüber an den Benutzer (Abbruch bei Belegung aller Datendateien)
   Abfrage der Meßparameter: Meßfrequenz
   Verstärkungen (T,Y')
   max. Meßzeit
   Meßkanal-Nr.
   starten der Datenerfassung mit erhöhter Priorität
   Umrechnung der erfaßten Daten in mV
   Erstellung eines Meßwerteprotokolls
   Abbruch der Datenerfassung bei Erreichen der max. Meßzeit
   Speicherung der Daten und Informationen auf die Datendatei
   Rücksprung an den Programmanfang zur erneuten Datenerfassung

oder zum

2. Fall "Auswerten"
   Laden und starten des Auswerte-Programmes AKTIV2 mit folgender Aufgabenverteilung:

   das residente Hauptprogramm AKTIV2 ruft das Segment AK2F in den Overlaybereich

   AK2F öffnet die auszuwertende Datendatei und lädt sie in den Arbeitsspeicher
   enthält diese Datei bereits die nötigen Parameter, so wird direkt das Segment
   AK2A überlagert, welches die Ausgabe der vorhandenen Informationen vornimmt
   falls keine Parameter gespeichert sind, wird vorher das Segment
   AK2E eingeschaltet, welches den Eingabedialog mit dem Benutzer führt
   die eigentliche Auswertung der Daten erfolgt im Segment
   AK2B und zwar eine mehrstufige Linearisierung der Temperaturkennlinie NiCr-Ni sowie Berechnung und Ausdruck

der Temperatur in grd C, der reziproken Temperatur in K, der spezifischen Reaktionswärme $d\dot{H}(\Delta\dot{q}/m)$ und der einzelnen Aktivierungsenergien (für je zwei Meßpunkte). Die Basislinie wird aus den vorgegebenen "c_p-Werten" bestimmt

die Anpassung der linearen Beziehung $\ln d\dot{H} = \ln K - E_a/(R \cdot T)$ an die Meßdaten erfolgt im Segment

AK2C durch eine Regressionsanalyse der berechneten Werte von 1/T und $\ln d\dot{H}$ nach Überschreiten einer vorgegebenen Schwelle ($d\dot{H}_{min}$) mit Ausdruck der mittleren E_a, ln K, des Regressionskoeffizienten, sowie des Standardfehlers der ersten beiden Größen;

das letzte Segment

AK2D bietet die Möglichkeit, den Namen der gerade ausgewerteten Datendatei zu ändern oder zu löschen, um Platz für neue Daten zu schaffen

hiernach erfolgt der Rücksprung ins Hauptprogramm, welches bei Bedarf auf dem Plotter die berechneten Werte für $\ln d\dot{H}$ gegen 1/T aufträgt und, falls gewünscht, die Ausgleichsgerade durch diese Punkte zieht.

Nach Beendigung der Auswertung wird wieder das Startprogramm AKTIV1 geladen und gestartet.

Ein Ausdruck des kompletten Programms findet sich im folgenden Abschnitt.

6.5.3. Programm AKTIV1

```
  0   10 REM *** AKTIVITAETSTEST ***
  1   20 REM *** DAT.: 16.10.79  ***
  2   30 REM *** REL.:  2. 2     ***
  3   40 REM
  4   50 ONERR ERN: GOTO 9000
  5   100 REM === VERTEILER ===
  6   110 REM
  7   120 PRINT DEV(0),"  PROGRAMMWAHL";%0A0D%,"  ============";%0A%
  8   130 PRINT "ENDE = 0, MESSEN = 1, AUSWERTEN = 2";%0A%
  9   140 INPUT "WAS KANN ICH FUER SIE TUN",P
 10   150 IF P<0 OR P>2 THEN 100
 11   160 GOTO P OF 1000,2000
 12   170 END
 13   1000 REM === MESSEN ===
 14   1010 REM
 15   1015 COMMON FZYX(31,3)
 16   1020 DIM S(31),YT(383)
 17   1030 CHAR FILE$(6)
 18   1040 LET FILE$="DAKTIO"
 19   1050 CREA(0,FILE$,14)
 20   1060 PRINT %0A%;"DATENABLAGE IN DATEI ";FILE$;%0A%
 21   1070 INPUT "MESSUNGEN PRO MINUTE          ",S(0)
 22   1080 INPUT "MAXIMALE MESSZEIT IN MINUTEN  ",MMZ
 23   1090 INPUT "VERSTAERKUNG Y'               ",S(1)
 24   1100 INPUT "VERSTAERKUNG T                ",S(2)
 25   1110 INPUT "ANSCHLUSS Y', (T=Y'+1 DEFAULT)",KY
 26   1120 LET F=64*.4095,MZ=0,J=0
 27   1130 PRINT %0A%;"ZEIT/min","Y'/mV","T/mV";%0A%
 28   1140 START 1:1160
 29   1150 STOP
 30   1160 REM --- ABTASTUNG ---
 31   1170 REM
 32   1180 IF MZ>=MMZ OR J>=382 THEN 1290
 33   1190 AFTER 60000/S(0): START 1:1160
 34   1200 LET YT(J)=0,YT(J+1)=0
 35   1210 FOR I=0 TO 63
 36   1220 ADCM(FZYX(0,USER),KY,2,0)
 37   1230 LET YT(J)=YT(J)+FZYX(0,USER),YT(J+1)=YT(J+1)+FZYX(1,USER)
 38   1240 NEXT I
 39   1250 LET YT(J)=YT(J)/(F*S(1)),YT(J+1)=YT(J+1)/(F*S(2))
 40   1260 PRINT J/2/S(0),YT(J),YT(J+1)
 41   1270 LET J=J+2,MZ=MZ+1/S(0)
 42   1280 STOP
 43   1290 START 0:1320
 44   1300 STOP
 45   1320 REM --- ENDBEHANDLUNG ---
 46   1330 REM
 47   1340 LET YT(J)=7777,YT(J+1)=7777
 48   1350 OPEN(0,FILE$,W)
 49   1360 PFB(W,S(0),0,1)
 50   1370 PFB(W,YT(0),2,12)
 51   1380 CLSE(W)
 52   1390 PRINT %0A0A%
 53   1400 GOTO 100
 54   2000 REM === AUSWERTUNG ===
 55   2010 REM
 56   2020 PFB(0,"AKTIO")
```

```
9000 REM === FEHLERBEHANDLUNG ===
9010 REM
9020 REM --- 65 ---
9030 REM
9040 IF ERN%65 THEN 9090
9050 LET FILE=CHG(FILE$(6,1)),FILE=FILE+1,FILE$(6,1)=CHG(FILE)
9060 IF FILE<=58 THEN  RESUME
9070 PRINT "ALLE DATENDATEIEN BELEGT, BITTE ERST AUFRAEUMEN!'
9080 END
9090 REM --- 4211 ---
9100 REM
9110 IF ERN%211 THEN 9140
9120 PRINT "BITTE NUR ZAHLEN EINGEBEN"
9130 RESUME
9140 REM --- ERN ---
9150 REM
9160 PRINT "FEHLER ";ERN;" IN ZEILE ";ERL
9170 RESUME 9180
9180 END
```

AKTIV2

```
  100 REM *** AKTIVITAESTEST ***
  102 REM *** DAT.: 18. 6.80 ***
  104 REM *** REL.:  3. 7    ***
  106 REM
  108 REM === AUSWERTUNG ===
  110 REM
  112 ONERR ERN%65: GOTO 196
  114 COMMON S(31),YT(383),S$(128),G,ZZ,W,FILE$(6),R,ZF1
  116 COMMON X,X1,X2,X3,Y,Y1,Y2,Y3,S,N0,N5,N6,Z,Z1
  118 LINK AK2F
  120 REM --- ZEICHNEN ---
  122 REM
  124 PRINT FNT(A);
  126 INPUT "ZEICHNUNG ERSTELLEN (J/N)",A$
  128 IF A$(1,1)#"J" THEN  RUN(0,"AKTIV1")
  130 LET S=0,Z1=1,G=7,N0=1,N5=212,N6=105
  131 PRINT DEV(G);%1B41451B41%;"I";"40 70 ";
  132 INPUT DEV(0),"SYMBOL          ",Z
  134 PRINT "ANFANG, ENDE, SCHRITTWEITE"
  136 INPUT "X-ACHSE     (WERTE * 10↑3)",X1,X2,X3
  138 INPUT "Y-ACHSE                   ",Y1,Y2,Y3
  140 INPUT "ACHSENKREUZ ZEICHNEN(J/N)",A$
  144 IF A$(1,1)#"J" THEN 160
  146 LINK ACHS
  148 LET S$=%00%&S$
  150 INPUT DEV(0),"TEXT            ",S$
  152 LET X=100,Y=700,S=0
  154 LINK PLOT
  156 PRINT DEV(G);%1F%;
  158 PRINT DEV(G);S$;DEV(0);
  160 FOR I=1 TO ZF1 STEP 2
  162  LET X=(YT(I+1)*10↑3-X1)*950/(X2-X1)
  164  LET Y=(YT(I)-Y1)*740/(Y2-Y1)
  166  LINK MPKT
  168 NEXT I
  170 INPUT DEV(0),"AUSGLEICHSGERADE ZEICHNEN (J/N)",A$
  172 IF A$(1,1)#"J" THEN 190
  174  LET S=0
  176  FOR I=X1 TO X2 STEP .01
  178   LET X=(I-X1)*950/(X2-X1),Y=(AAB+STEI/1000*I-Y1)*740/(Y2-Y1)
  180   IF Y<0 THEN 190
  182    IF Y>700 THEN 188
  184     LINK PLOT
  186     LET S=1
  188  NEXT I
  190 LET X=0,Y=0,S=0
  192 LINK PLOT
  194 RUN(0,"AKTIV1")
  196 REM === FEHLERBEHANDLUNG ===
  198 REM
  200 IF ERN%211 THEN  END
  202 PRINT "NUR ZAHLEN EINGEBEN!"
  204 RESUME
```

Segment AK2A

```
 0  6000 REM *** PARAMETERAUSGABE  ***
 1  6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2 ***
 2  6006 REM
 3  6008 COMMON S(31),S$(129),G,W,ZZ
 4  6010 REQ(G)
 5  6012 PRINT DEV(G)
 6  6014 PRINT "DATUM    : ";S$(16,8);TAB(35);"VERSUCHS-NR.: ";S(3)
 7  6016 PRINT
 8  6018 PRINT "OPERATOR: ";S$(1,15);TAB(35);"BEMERKUNG   : ";S$(24,20)
 9  6020 PRINT %0A%
10  6022 PRINT "KATALYSATOR:  TYP  ";S$(44,15);TAB(35);"EINWAAGE  ";S(4);" mg"
11  6024 PRINT
12  6026 PRINT "GASDRUCK                          : ";S(5);" bar"
13  6028 PRINT "STROEMUNGSGESCHWINDIGKEIT         : ";S(6);" Sml/min"
14  6030 PRINT "GASZUSAMMENSETZUNG"
15  6032 FOR K=0 TO S(7)-1
16  6034  IF S(7)=0 THEN 6040
17  6036   PRINT TAB(31);K+1;": ";S$(59+K*15,15)
18  6038   LET ZZ=ZZ-1
19  6040 NEXT K
20  6042 PRINT
21  6044 PRINT "VERSTAERKUNG Y'                   : ";S(1)
22  6046 PRINT "VERSTAERKUNG T                    : ";S(2)
23  6048 PRINT
24  6050 PRINT "Cp(157 grd C):";S(17);" mcal/(grd mg)   dCp:";S(18);" mcal/(grd mg)"
25  6052 PRINT "Cp(232 grd C):";S(19);" mcal/(grd mg)   dCp:";S(20);" mcal/(grd mg)"
26  6054 PRINT
27  6056 PRINT "MESSBEGINN BEI                    : ";S(10);" grd C"
28  6058 PRINT "MESSENDE   BEI                    : ";S(11);" grd C"
29  6060 PRINT "MESSFREQUENZ                      : ";S(0);" 1/min"
30  6062 PRINT "MINDESTABWEICHUNG VON BASISLINIE: ";S(12);" mV"
31  6064 PRINT
32  6066 PRINT "OFFSET                            : ";S(13);" mV"
33  6068 PRINT "BASE-LINE-SLOPE                   : ";S(14)
34  6070 PRINT "EICHFAKTOR                        : ";S(15)
35  6072 PRINT "HEIZRATE                          : ";S(16);" grd/min"
36  6074 PRINT %0A0A%
37  6076 PRINT "ZEIT","T","1/T","DH","EA"
38  6078 PRINT "[min] ","[grd C]","[1/K]","[cal  %*s)]","[Kcal/mol]
39  6080 PRINT
40  6082 LET ZZ=ZZ-33
41  6084 LINK AK2B
```

Segment AK2B

```
 0   6000 REM *** EA BERECHNEN UND DRUCKEN ***
 1   6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2        ***
 2   6006 REM
 3   6008 COMMON S(31),YT(383),ZF1,R,ZZ
 4   6010 LET DY40=YT(0),T=100,ZF=0,ZF1=1,PT=0,TONS=0,R=-.001987
 5   6012 FOR K=0 TO 383 STEP 2
 6   6014  IF YT(K)=7777 OR YT(K+1)>(S(11)-350)*2.949/71+14.292 THEN  LET K=383
 7   6016   IF K=383 THEN 6082
 8   6018    IF YT(K+1)>14.292 THEN 6036
 9   6020     IF YT(K+1)>12.207 THEN 6032
10   6022      IF YT(K+1)>10.151 THEN 6028
11   6024       LET YT(K+1)=(YT(K+1)-4.095)/(10.151-4.095)*150+100
12   6026       GOTO 6038
13   6028      LET YT(K+1)=(YT(K+1)-10.151)/(12.207-10.151)*50+250
14   6030      GOTO 6038
15   6032     LET YT(K+1)=(YT(K+1)-12.207)/(14.292-12.207)*50+300
16   6034     GOTO 6038
17   6036    LET YT(K+1)=(YT(K+1)-14.292)/(17.241-14.292)*70+350
18   6038    IF YT(K+1)>=S(10) THEN 6044
19   6040     LET ZF=ZF+1
20   6042     GOTO 6082
21   6044    PRINT FMT(F6.0);(K/2-ZF)/S(0);FMT(F16.1);
22   6046    PRINT YT(K+1);FMT(E16.5);1/(YT(K+1)+273.15);
23   6048    IF YT(K+1)>232 THEN  LET CP=(YT(K+1)-232)*S(20)+S(19)
24   6050    IF YT(K+1)>157 AND YT(K+1)<=232 THEN  LET CP=(YT(K+1)-157)*S(18)+S(17)
25   6052    LET DY2=CP*S(16)*S(4)/60/.05/S(15)
26   6054    LET DY41=YT(K)-S(13)+DY2
27   6056    IF DY41>=S(12) AND TONS=0 THEN  LET TONS=1
28   6058    LET DH1=DY41*S(15)*.05*3600/S(4),DH0=DH1/DY41*DY40
29   6060    PRINT FMT(F16.3);DH1;
30   6062    IF TONS=0 THEN 6070
31   6064     LET EA=(LOG(DH1)-LOG(DH0))/(1/(273.15+YT(K+1))-1/(273.15+T))*R
32   6066     PRINT FMT(F16.2);EA;
33   6068     LET YT(ZF1)=LOG(DH1),YT(ZF1+1)=1/(YT(K+1)+273.15),ZF1=ZF1+2
34   6070    LET DY40=DY41,T=YT(K+1)
35   6072    PRINT
36   6074    LET ZZ=ZZ-1
37   6076    IF ZZ>4 THEN 6082
38   6078     PRINT %0A0A0A%
39   6080     LET ZZ=72
40   6082 NEXT K
41   6084 LINK AK2C
```

Segment AK2C

```
 0  6000 REM *** AUSGLEICHSGERADE BERECHNEN ***
 1  6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2          ***
 2  6004 REM
 3  6006 COMMON YT(383),G,ZZ,R,ZF1
 4  6008 IF G=0 THEN 6014
 5  6010 GOSUB 6074
 6  6012 LET ZZ=72
 7  6014 PRINT "AUSGLEICHSGERADE
 8  6016 LET SX=0,SXQ=0,SXY=0,SY=0,SYQ=0,ZF1=ZF1-1
 9  6018 FOR I=1 TO ZF1 STEP 2
10  6020 LET SX=SX+YT(I+1),SXQ=SXQ+YT(I+1)^2
11  6022 LET SY=SY+YT(I),SYQ=SYQ+YT(I)^2,SXY=SXY+YT(I)*YT(I+1)
12  6024 NEXT I
13  6026 LET STE1=SXY-SX*SY/ZF1*2,STEI=STE1/(SXQ-SX*SX/ZF1*2)
14  6028 LET AAB=(SY-STEI*SX)/ZF1*2
15  6030 LET REG=STE1*STEI/(SYQ-SY*SY/ZF1*2)
16  6032 PRINT %0A%
17  6034 PRINT "STEIGUNG                =";STEI
18  6036 PRINT FMT(F16.4);"ABSCHNITT (ln K)       =";AAB
19  6038 PRINT "REGRESSION              =";REG
20  6040 PRINT FMT(F16.2);"AKTIVIERUNGSENERGIE    =";STEI*R;" Kcal/mol"
21  6042 PRINT %0A0A%
22  6044 PRINT " 1/T","ln(DH)"," RESIDUEN"
23  6046 LET ZZ=ZZ-12,SDY2=0
24  6048 FOR I=1 TO ZF1 STEP 2
25  6050 LET DY=YT(I)-AAB-STEI*YT(I+1),SDY2=SDY2+DY*DY
26  6052 PRINT FMT(E14.5);YT(I+1),Y1(I),DY
27  6054 LET ZZ=ZZ-1
28  6056 NEXT I
29  6058 LET SDY2=SDY2/(ZF1/2-2)
30  6060 LET SDY2=SDY2/(ZF1/2*SXQ-SX*SX)
31  6061 PRINT
32  6062 PRINT "FEHLER DER AKTIVIERUNGSENERGIE";SQR(ZF1/2*SDY2)*R;" Kcal/mol
33  6064 PRINT "FEHLER DES ACHSENABSCHNITTES lnK";SQR(SXQ*SDY2)
34  6066 IF G=0 THEN 6070
35  6068 GOSUB 6074
36  6070 REL(G)
37  6071 PRINT %0C%;
38  6072 LINK AK2D
39  6074 REM --- SEITENSCHALTUNG ---
40  6076 REM
41  6078 FOR I=ZZ TO 0 STEP -1
42  6080 PRINT
43  6082 NEXT I
44  6084 RETURN
```

Segment AK2D

```
 0  6000 REM *** DATEI AENDERN/LOESCHEN ***
 1  6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2      ***
 2  6006 REM
 3  6008 COMMON S$(128),FILE$(6)
 4  6010 ONERR ERN=65: GOTO 6032
 5  6012 INPUT DEV(0),"DATEINAME AENDERN (J/N)",A$
 6  6014 IF A$(1,1)#"J" THEN 6024
 7  6016 LET S$(1,6)=%00%&S$(1,6)
 8  6018 INPUT "NEUER NAME            ",S$(1,6)
 9  6020 ALTR(0,FILE$,S$(1,6))
10  6022 ENDS
11  6024 PRINT "DATEI ";FILE$;" LOESCHEN (J/N)";
12  6026 INPUT A$
13  6028 IF A$(1,1)="J" THEN  KILL(0,FILE$)
14  6030 ENDS
15  6032 REM === FEHLER ===
16  6034 REM
17  6036 PRINT DEV(0);"DATEI VORHANDEN, BZW. NICHT VORHANDEN"
18  6038 RESUME 6012
```

Segment AK2E

```
0   6000 REM *** PARAMETEREINGABE UND SPEICHERUNG ***
1   6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2                ***
2   6006 REM
3   6008 COMMON S(31),S$(128),W
4   6012 PRINT
5   6014 INPUT "OPERATOR                (15 ZEICHEN) ",S$
6   6016 INPUT "DATUM                    (8 ZEICHEN) ",S$(16,8)
7   6018 INPUT "BEMERKUNG               (20 ZEICHEN) ",S$(24,20)
8   6020 INPUT "VERSUCHSNR.                          ",S(3)
9   6022 PRINT
10  6024 INPUT "KATALYSATORTYP          (15 ZEICHEN) ",S$(44,15)
11  6026 INPUT "KATALYSATOREINWAAGE (mg)             ",S(4)
12  6028 PRINT
13  6030 INPUT "GASDRUCK (bar)                       ",S(5)
14  6032 INPUT "STROEMUNGSGESCHWINDIGKEIT (5ml/min) ",S(6)
15  6034 INPUT "GASZUSAMMENSETZUNG: ANZAHL (<=4)     ",S(7)
16  6036 FOR I=1 TO S(7)*15 STEP 15
17  6038  IF S(7)=0 THEN 6042
18  6040   INPUT "GAS UND VOL.%          (15 ZEICHEN) ",S$(58+I,15)
19  6042 NEXT I
20  6044 PRINT
21  6046 INPUT " Cp BEI 157 grd C (mcal/(grd mg))   ",S(17)
22  6048 INPUT "dCp BEI 157 grd C (mcal/(grd mg))   ",S(18)
23  6050 INPUT " CP BEI 232 grd C (mcal/(grd mg))   ",S(19)
24  6052 INPUT "dCp BEI 232 grd C (mcal/(grd mg))   ",S(20)
25  6054 PRINT
26  6056 INPUT "MESSBEGINN AB T1 (grd C)            ",S(10)
27  6058 INPUT "MESSENDE  BEI T2 (grd C)            ",S(11)
28  6060 INPUT "MINDESTABWEICHUNG VON BASISLINIE(mV)",S(12)
29  6062 PRINT
30  6064 INPUT "OFFSET (mV)                          ",S(13)
31  6066 INPUT "BASE-LINE-SLOPE                      ",S(14)
32  6068 INPUT "EICHFAKTOR                           ",S(15)
33  6070 INPUT "HEIZRATE (grd/min)                   ",S(16)
34  6072 PRINT
35  6074 PFB(W,S(0),0,1)
36  6076 PFBS(W,S$,1,1)
37  6078 LINK AK2A
```

Segment AK2F

```
 0  6000 REm *** DATEI OEFFNEN/LESEN ***
 1  6002 REM *** SEGMENT ZU AKTIV2   ***
 2  6006 REM
 3  6008 COMMON S(31),S$(128),FILE$(6),YT(383),ZZ,G,W
 4  6010 ONERR ERN=65: GOTO 6034
 5  6012 INPUT "AUSGABEGERAET        (0/3) ",G
 6  6014 LET ZZ=72,FILE$=%00%&FILE$
 7  6016 INPUT "NAME DER DATENDATEI        ",FILE$
 8  6018 OPEN(0,FILE$,W)
 9  6020 GFB(W,S(0),0,1)
10  6022 GFBS(W,S$,1,1)
11  6024 GFB(W,YT(0),2,12)
12  6026 INPUT "ALLE PARAMETER VORHANDEN(J/N)",A$
13  6028 IF A$(1,1)="J" THEN  LINK AK2A
14  6030 LET S$=" "&S$
15  6032 LINK AK2E
16  6034 REM === FEHLER ===
17  6036 PRINT DEV(0);"DATEI NICHT VORHANDEN"
18  6038 RESUME 6014
```

6.6. Geräteliste

6.6.1. Gasversorgung

Nr.	Bauteil	(Anzahl)	Typenbezeichnung	Hersteller
1	Druckminderer	(2)	DE 38/50	Dtsch. L'Air Liquide
2	"	(1)	DE 38/20	"
3	"	(1)	HBS300/1	"
4	Durchgangsventil	(3)	2ØND250	Haage
5	Therm. Massendurchflußmesser	(2)	5810	Brooks
6	Filter	(2)	1390	"
7	Regelventil	(2)	5835-A	"
8	2-Kanal Regler	(1)	4250-HA2B1EO	"
9	Kugelhahn	(3)	SS42S6MM	Whitey
10	Dreiwegekugelhahn	(2)	SS41XS2	"
11	Kugelhahn	(2)	SS41S2	"
12	Kleinabsorber	(2)	Oxisorb "L"	Messer Griesheim
13	Berstschutz für Kleinabsorber	(2)		Werkstatt der RUB
14	Monometer	(1)	311Kl.0,6	WIKA
15	Dreiwegekugelhahn	(1)	B42XS6MM	Whitey
16	Drehschieberpumpe	(1)	AD71KZ4	AEG
17	Durchflußregler	(1)	8844	Brooks
18	fahrbarer Meßstand	(1)		Werkstatt RUB
19	Volumeter (Eichgerät)	(1)	1054	Brooks

6.6.2. Thermoanalytisches Meßsystem

Nr.	Bauteil	(Anzahl)	Typenbezeichnung	Hersteller
1	Steuergerät	(1)	990010-908	Du Pont
2	Zellbasis	(1)	990005-901	"
3	Druck-DSC-Zelle	(1)	900830-901	"
4	1200°C-DTA-Zelle	(1)	900273-902	"
5	Verstärker für Thermospannungen	(2)		Werkstatt RUB
6	Trennverstärker	(2)		"

Nr.	Bauteil	(Anzahl)	Typenbezeichnung	Hersteller
7	Gleichspannungsquelle (0-3V)	(1)		Werkstatt der RUB
8	Mikrovolt DMM	(1)	177	Keithley

6.6.3. Analytik

Nr.	Bauteil	(Anzahl)	Typenbezeichnung	Hersteller
1	Dreiwegekugelhahn	(2)	4820410	Legris
2	Kugelhahn	(2)	4020410	"
3	Manometer	(1)	211Kl.1,0	WIKA
4	Gaschromatograph (FID)	(1)	1440-1	Varian
5	Gaschromatograph (WLD)	(1)	1420	"
6	Gasprobeneinlaßteil	(2)	57-000036-00	"
7	Gaschromatograph (WLD/FID)	(1)	F3920	Perkin-Elmer
8	Integrator	(1)	3380	Hewlett-Packard
9	Integrator	(1)	Autolab-Minigrator	Spectra-Physics

L E B E N S L A U F

Name:	Winfried Bresser
geboren:	3. Juni 1948 in Waltrop
Familienstand:	verheiratet seit dem 24.9.1976 1 Kind (geb. 30.3.1980)
Schulbildung:	1954 bis 1959 Volksschule in Datteln 1959 bis 1967 Gymnasium in Datteln (neusprachlicher Zweig) 5.7.1967 Abitur
Wehrdienst:	1.10.1967 bis 31.3.1969
Chemiestudium:	ab Wintersemester 1969/70 an der Ruhr-Universität Bochum Abschluß der Diplomhauptprüfung im September 1976 (Thema der Diplomarbeit: "Untersuchungen zur Beeinflussung der Katalysatorporengröße und der Produktverteilung bei der Kohlenmonoxidhydrierung durch thermische und chemische Vorbehandlung") Seit Januar 1977 Arbeit an der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Technische Chemie (Prof. Dr. M. Baerns)

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791